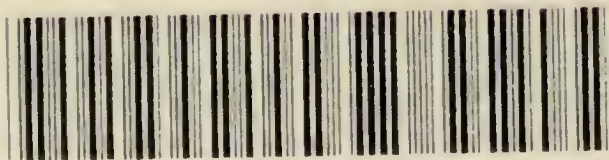


~~24.6~~



22102073705



Med  
K1540



V. v. Richter's

CHEMIE

DER

KOHLNSTOFFVERBINDUNGEN

ODER

ORGANISCHE CHEMIE.

SIEBENTE AUFLAGE

NEU BEARBEITET

VON

Dr. R. Anschütz,

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT BONN.

1758

ZWEITER BAND.

CARBOCYCLISCHE UND HETEROCYCLISCHE  
VERBINDUNGEN.

Unter Mitwirkung von Dr. G. Schroeter in Bonn.

B O N N

VERLAG VON FRIEDRICH COHEN

1896.

17231

A 288794

Das Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen behalten sich  
Verfasser und Verleger vor.

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY	
Coll.	weIMOmec
Call	
No.	QD



## Vorwort.

Der zweite und letzte Band der siebenten Auflage von Victor von Richter's organischer Chemie enthält in vollständiger Umarbeitung diejenigen Kapitel der früheren Auflage, in welchen die ringförmigen Kohlenstoffverbindungen, die carbocyclischen und heterocyclischen organischen Körper gelehrt werden. Sie nehmen jetzt in Folge meiner Behandlung des Stoffes nicht viel mehr Raum ein als früher, obschon das mittlerweile bedeutend vermehrte Material mit thunlicher Vollständigkeit darin mitzutheilen war.

Abweichend von der Anordnung in der sechsten Auflage stehen die Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe zusammen mit verwandten Ringsystemen hinter den carbocyclischen Verbindungen. Auf diese Weise bilden die tri-, tetra- und pentacarbocyclischen Körper den Uebergang von der Fettreihe zu den hexacarbocyclischen Verbindungen, den aromatischen und hydroaromatischen Substanzen.

Für die einkernigen aromatischen Substanzen wurde im Grossen und Ganzen die alte Anordnung beibehalten, mit Aussonderung der hydroaromatischen Verbindungen. Da die Chemie der vom Benzol sich ableitenden Stickstoffverbindungen einen so grossartigen Aufschwung genommen hat, so habe ich in den einleitenden Bemerkungen über diese Körperklassen (S. 48) den Versuch gemacht, eine bequemere Uebersicht über diesen verwickelten Gegenstand zu gewinnen.

Bei den zur Heteroringbildung besonders geeigneten Körperklassen sind die Condensationsreactionen stets in schematischer Weise übersichtlich zusammengestellt (vgl. alphabetisches Register: Heteroringbildung).

Auf die aromatischen Alkohole und ihre Oxydationsproducte (S. 164) war die in dem ersten Band für die aliphatischen Alkohole

und ihre Oxydationsproducte befolgte Gliederung zu übertragen mit dem Unterschied, dass die Verbindungen mit ungesättigten Seitenketten für sich einen Abschnitt bilden (S. 261).

An die einkernigen aromatischen Verbindungen reihen sich die einkernigen hydroaromatischen Verbindungen oder Hydrobenzolderivate (S. 286). Hierauf folgen die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe: Phenylbenzole, Polyphenylfettkohlenwasserstoffe (S. 320) und die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit condensirten Kernen (S. 380).

Vor die heterocyclischen Verbindungen habe ich die Glycoside und Pentoside, Bitterstoffe und natürlichen Farbstoffe unbekannter Constitution gestellt.

Die heterocyclischen Verbindungen sind wie die carbocyclischen Verbindungen nach der Gesamtzahl der den Ring bildenden Atome und der Anzahl der an der Ringbildung betheiligten Heteroatome geordnet. An die einfachen Ringsysteme, z. B. die Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe liessen sich durch Verschiebung hinter sämtliche carbocyclische Verbindungen nicht nur zwanglos die phenylirten und naphtylirten Abkömmlinge, sondern auch die condensirten Ringsysteme reihen, die denselben Heteroring enthalten. Auf Einzelheiten, wie die Uebersicht über die Heteroringssysteme (S. 434), die Anordnung und Nomenklatur der Azole (S. 476) u. a. m. sei hier kurz hingewiesen.

Die Pflanzenalkaloide sind als geschlossenes Ganze, in vier Gruppen gegliedert, hinter die ein Stickstoffatom enthaltenden sechsgliedrigen Ringsysteme getreten.

An der Hand dieser Bemerkungen wird es nicht schwer fallen, sich in dem vorliegenden Werke zurechtzufinden.

Die Bearbeitung der cyclischen organischen Verbindungen war ungleich mühsamer, als die der Fettkörper. Galt es doch einen Wissensstoff in übersichtlicher Form neu darzustellen, der in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie doppelt so viel Raum einnimmt, als die aliphatische Chemie und weit schwerer als diese zu übersehen ist. Dazu kommt, dass ich für dieses weite Gebiet die neu erscheinende Auflage des unentbehrlichen Handbuches von Beilstein nur bis zu den aromatischen Carbonsäuren benutzen konnte. Da mich nun Arbeiten anderer Art die ersten fünf Monate des Jahres 1895 völlig in Anspruch nahmen, so veranlasste ich Herrn Dr. Georg Schroeter, Assistenten am hiesigen chemischen Institut, die mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe von der Diphenylaethangruppe (S. 365) an, sowie die heterocyclischen Verbindungen nach dem von mir entworfenen Plan

selbständig umzuarbeiten, wozu ich ihm die bis Ende 1894 von mir gesammelte Literatur zur Verfügung stellte.


In dem letzten Drittel dieses Bandes sind von mir nur die folgenden Abschnitte verfasst: Die Glycoside und Pentoside und die darauf folgenden beiden Gruppen (S. 426—431), der sonst noch nicht veröffentlichte, von Kekulé im Jahre 1890 in der deutschen chemischen Gesellschaft vorgetragene Beweis für die Constitution des Pyridins (S. 518), das Piperidin (S. 532) und die Pflanzenalkaloïde (S. 554), bei denen ich die Auf- und Abbaureactionen schematisch dargestellt habe.

Mit unermüdlichem Fleiss und unverdrossener Hingebung bewältigte Herr Schroeter seine theilweise recht schwierige Aufgabe, er nahm mir ferner die Last der ersten Correctur ab, verglich die zahlreichen Literaturangaben und half mir das alphabetische Register bearbeiten. Den ihm für seine werthvolle Hülfe gebührenden Dank auch öffentlich auszusprechen, ergreife ich gern die sich mir hier bietende Gelegenheit.

Bonn, im December 1895.

R. Anschütz.

---



Digitized by the Internet Archive  
in 2016

[https://archive.org/details/b28122513\\_0002](https://archive.org/details/b28122513_0002)



# Inhalts-Verzeichniss.

## II. Carbocyclische Verbindungen 1.

Methoden der Ringbildung bei Cycloparaffinen 4.

### I. Tri-, tetra-, penta- und heptacarbocyclische Verbindungen 6.

- A. Trimethylengruppe 6. *Trimethylen* 6. Trimethylencarbonsäuren 6.
- B. Tetramethylengruppe 7.
- C. Pentamethylengruppe 8. *Pentamethylen* 8. Alkohole 9. Ketone: *Adipinketon* 9. Carbonsäuren 9. Alkoholcarbonsäuren 10. Ketoncarbonsäuren 10.
- D. Heptacarbocyclische Verbindungen 10. *Suberan* 10. *Suberon* 10.

### II. Hexacarbocyclische Verbindungen 11.

#### A. Einkernige aromatische Substanzen oder Benzolderivate

12. Uebersicht über die Abkömmlinge des Benzols 12. Isomerie der Benzolderivate. Nachweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols 15. Grundlagen der Ortsbestimmung für die Benzolsubstitutionsproducte 17. Ortsbestimmung der Diderivate 19. Isomerie der Polysubstitutionsproducte des Benzols 22. Constitution des Benzolkerns 22. Benzolringbildungen 24. Benzolringsspaltungen 27. 1. Aufspaltung durch gelinde Oxydation 27. 2. Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation 28. 3. Aufspaltung durch Reduction in alkalischer Lösung 30. 4. Aufspaltung durch Reduction und darauf folgende Oxydation 30.

1. Die einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe 30. *Benzol* 30. Der Steinkohlentheer 31. Alkylbenzole 33. *Toluol* 37. *Cymol* 40.

2. Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe 41.

3. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe 47. 1. Nitroderivate des Benzols und der Alkylbenzole 49. *Nitrobenzol* 50. Substitutionsregelmässigkeiten 53.

2. Nitrosoderivate des Benzols und der Alkylbenzole 54.

3.  $\beta$ -Alphylhydroxylamine 54.

4. Nitroso- $\beta$ -alphylhydroxylamine 54.

5. Amidoderivate oder *Aniline*. A. Primäre Phenylamine 55. *Anilin* 58. B. Secundäre und tertiäre Phenylamine und Phenylammoniumbasen 62. C. Polyphenylamine: *Diphenylamin* 65. *Triphenylamin* 65.

Anilinabkömmlinge anorganischer Säuren: Aromatische Thionylamine. Phosphorphenylamine. Arsenphenylamine 66.

Carbonsäureabkömmlinge der aromatischen primären und secundären Amine 66. Anilide einbasischer

Fettsäuren: *Formanilid* 67. *Acetanilid* 68. Thioanilide 68. Phenylirte Amidine der Ameisensäure und Essigsäure 69. Phenylirte Carbylamine 69. Phenylaminabkömmlinge von Oxysäuren 69. *Phenylglycocol* 69. Homologe Anilidofettsäuren 70. Anilinabkömmlinge der Ketocarbonsäuren 70. Anilinabkömmlinge der Kohlensäure: *Carbanilsäure* 70. Phenylirte Harnstoffe: *Carbanilid* 71. Phenylirte Abkömmlinge der Thiocarbinsäuren und des Thioharnstoffs 72. Phenylirte Guanidinderivate 74. Phenylirte Nitrile und Imide der Kohlensäure: *Phenylisocyanat* 74. *Phenylsenfö* 75. Phenylirte Cyanamidderivate 75. Dicarbonsäureanilide: *Oxanilsäure*, *Oxanilid* 76. Phenylirte Ureide von Dicarbonsäuren 77.

Substitutionsproducte des Anilins: Halogenaniline 77. Nitraniline 78. Nitrodiphenylamine 79. Nitrosoverbindungen der primären, secundären und tertiären aromatischen Amine 79. *Nitrosodimethylanilin* 80.

C. Diamine 80. *Phenylendiamine* 81. Condensationen der o-Diamine 81. Unterscheidung der o-, m- und p-Diamine 82. Triamine. Tetramine. Pentamine 83.

6. Phenylnitrosamine 83. 7. Phenylnitramine. *Diazobenzolsäure* 84. 8. Diazoverbindungen 85. 9. Diazoamido-, 10. Disdiazamidoverbindungen 92. *Diazoamidobenzol* 94. 11. Diazoimidoverbindungen. *Diazobenzolimid* 96. 12. Azoxyverbindungen. *Azoxybenzol* 97. 13. Azoverbindungen 97. *Azobenzol* 99. *Amidoazobenzol* 101.

14. Hydrazinverbindungen 102. *Hydrazobenzol*. Benzidin- und Semidinumlagerung der Hydrazoverbindungen 103. *Phenylhydrazin* 105. Phenylalkylhydrazine 107. Phenylhydrazone 108. Phenylhydrazinabkömmlinge anorganischer Säuren 111. Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins 111. Fettsäureabkömmlinge 112. Alkoholsäureabkömmlinge 113. Monoketonsäureabkömmlinge 113. Phenylhydrazinderivate der Kohlensäure 114. Phenylhydrazinderivate der Dicarbonsäuren 115. Hydrazidine oder Amidrazone 116. Formazylverbindungen 116.

15. Phenylnitrosohydrazin 117. 16a. Tetrazone. 16b. Hydrotetrazone 117. 17. Bzylen- oder Diazohydrazoverbindungen 118.

4. Aromatische Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Wismuth-, Bor-, Silicium- und Zinnverbindungen 118.
5. Phenylmetallverbindungen 119. *Quecksilberdiphenyl* 120.
6. Sulfosäuren 120. Chlor-, Brom-, Jod-, Jodoso-, Nitro-, Nitroso-, Amidobenzolsulfosäuren 123. Diazobenzolsulfosäureanhydride 124. Amidoazobenzolsulfosäuren 124. Phenylhydrazinsulfosäuren 125. Sulfinsäuren 125. Disulfoxyde 126. Sulfone. *Diphenylsulfon* 126.
7. Phenole. Einwerthige Phenole 127. *Phenol*, *Carbolsäure* 130. Homologe Phenole 130. *Kresole* 131. *Thymol* 132. Alkoholäther des Phenols: *Anisol*, *Phenetol* 133. Phenoläther 134. Säureester des Phenols 134. Substitutionsproducte der Phenole: Halogenphenole 135. Nitrophenole 137. *Pikrinsäure* 138. Nitrosoverbindungen der Phenole 139. Amidophenole 140. Diazophenole 142. Hydrazinphenole 143. Azophenole, Oxyazobenzole 143. Sulfosäuren des Phenols 144. Thioverbindungen des Phenols 144. Zweiwerthige Phenole 146. *Brenzcatechin* 147. *Resorcin* 148. *Orcin* 149. *Hydrochinon* 150. Dreiwerthige Phenole: *Pyrogallol* 152.

*Phloroglucin* 153. Vierwerthige Phenole 154. Fünf- und sechswerthige Phenole 155.

- S. **Chinone.** Orthochinone 155. Parachinone 155. *Chinon* 156. Halogensubstituirte Chinone, Nitrochinone, Amidochinone 158. Oxychinone und Polychinoyle 158. *Chloranilsäure* 159. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Chinone: Chinondioxime, Chinonchlorimide 161. Indophenole und Indoaniline 162. Indamine 163.

## 9. Die aromatischen Alkohole und ihre Oxydationsproducte 164.

### 1a: Einwerthige aromatische Alkohole und ihre Oxydationsproducte 165.

1. Einwerthige aromatische Alkohole 165. *Benzylalkohol*, *Benzylchlorid* 167. *Benzylsulfid* 168. *Benzylamin* 168. *Benzylhydroxylamine* 170. Substituirte Benzylalkohole 170.

2. Aromatische Monaldehyde 171. *Benzaldehyd* 173. *Cuminol* 174. Abkömmlinge des Benzaldehydes: *Benzalchlorid*, *Hydrobenzamid*, *Benzaldoxime* 174. Substituirte Benzaldehyde 176.

3. Aromatische Monoketone 177. Acetophenon 178. Substituirte Acetophenone 179.

4. Aromatische Monocarbonsäuren 180. *Benzoësäure* 183. Homologe der Benzoësäure, Alkylbenzoësäuren 185. *Toluylsäuren* 185. *Cuminsäure* 186. Phenylfettsäuren, *Phenyl-essigsäure* 186. *Hydrozimmtsäure*, *Hydratropasäure* 187. Abkömmlinge der aromatischen Monocarbonsäuren 188.

1. Ester 188. 2. Aromatische Säurehaloide: *Benzoylchlorid* 188. 3. Säureanhydride: *Benzoësäureanhydrid* 189. 4. Säurehyperoxyde 189. 5. Thiosäuren 189. 6. Säureamide 189. *Benzamid* 190. *Hippursäure* 191. 7. Säurehydrazide 191. 8. Acidylacide 192. 9. Aromatische Carbonsäurenitrile 192. *Benzonitril*, *Benzylecyanid* 193. 10. Amidhalogenide. 11. Imidchloride. 12. Phenylhydrazidimidchloride 194. 13. Imidoäther 194. 14. Thioamide. 15. Imidothioäther. 16. Amidine 195. *Benzamidin* 196. 17. Dioxytetrazotsäuren 196. 18. Hydrazidine oder Amidrazone. 19. Formazylverbindungen 197. 20. Hydroxamsäuren 198. 21. Benzhydroximsäurehaloide 199. 22. Amidoxime 199. 23. Aromatische Nitrosäuren 200. 24. Orthobenzoësäureester 200. 25. Orthobenzoësäurechloride: *Benzotrichlorid*. 26. Orthobenzoësäureamide 200.

### Substituirte aromatische Monocarbonsäuren 200.

1. Halogenbenzoësäuren 200. 2. Jodoso- und Jodobenzoësäuren 201. 3. Nitromonocarbonsäuren 201. 4. Amidomonocarbonsäuren: *Anthranilsäure* 203. *Isatosäure* 204. *Oxindol* 206. *Hydrocarbostyril* 206. 5. Diazobenzoësäuren. 6. Diazoamidobenzoësäuren. 7. Diazoimidobenzoësäuren. 8. Azoxybenzoësäuren. 9. Azobenzoësäuren. 10. Hydrazinbenzoësäuren 207. 11. Sulfobenzoësäuren: *Saccharin* 208.

### 1b. Einwerthige aromatische Oxyalkohole und ihre Oxydationsproducte 208.

1. Einwerthige aromatische Oxyalkohole oder Phenolalkohole 208. *Saligenin* 209.

2. Aromatische Oxymonaldehyde, Phenolaldehyde 210. *Salicyl-*



- aldehyd* 210. *Anisaldehyd* 211. *Protocatechualdehyd* 211. *Vanillin* 212. *Piperonal* 212.
3. Phenolmonoketone 213.
  4. Phenolmonocarbonsäuren 213. *Salicylsäure* 215. *Anissäure* 218. *Protocatechusäure* 220. *Gentisinsäure* 222. *Orsellinsäure* 222. *Gallussäure* 223. Anhang: *Gerbsäuren* 224.
2. Mehrwerthige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht und ihre Oxydationsproducte 226.
1. Zwei- u. dreiwertige aromatische Alkohole: *Nylylenalkohole* 226.
  2. Aldehydalkohole 227.
  3. Aromatische Dialdehyde 227.
  4. Di- und Triketone 227.
  5. Alkoholcarbonsäuren 227. *Phtalid* 227. *Mekonin* 229.
  6. Aldehydsäuren 229. *Phtalaldehydsäure* 230. *Opiansäure* 231.
  7. Ketoncarbonsäuren 232.
  8. Dicarbonsäuren 232. *o-Phtalsäure* 233. *Isophtalsäure* 235. *Uritinsäure* 236. *Terephtalsäure* 236. Dicarbonsäuren mit einem Carboxyl am Kern und einem Carboxyl in der Seitenkette 238. Dicarbonsäuren mit beiden Carboxylen in verschiedenen Seitenketten 239.
  9. Aldehyddicarbonsäuren 239.
  10. Tricarbonsäuren: *Trimesinsäure* 239.
  11. Tetracarbonsäuren 240.
  12. Pentacarbonsäuren 240.
  13. Hexacarbonsäuren: *Mellithsäure* 240.
3. Aromatische Polyalkohole, bei denen an derselben Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht und ihre Oxydationsproducte 241.
1. Phenylglycole und Phenylglycerin 241. *Stygerin* 242.
  2. Phenylalkoholaldehyde: *Phenyltetrose* 242.
  3. Phenylketole: *Acetophenonalkohol* 242.
  4. Phenylaldehydketone: *Phenylglyoxal* 243.
  5. Phenylparaffindiketone: *Acetylbenzoyl* 244. *Acetylacetophenon* 245. *Acetophenonaceton* 245.
  6. Phenylalkoholcarbonsäuren: A. Monoxyalkoholsäuren: *Mandelsäuren* 245. Phenylmilchsäuren: *Atrolactinsäure*. *Tropasäure* 247. *Phenylalanin*. *Tyrosin* 248. B. Dioxyalkoholsäuren: *Atroglycerinsäure*. *Stygerinsäure* 250. C. Trioxyalkoholsäuren 252.
  7. Phenylparaffinaldehydicarbonsäuren 252.
  8. Phenylparaffinketoncarbonsäuren: A.  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren 252. *Phenylglyoxalsäure* 252. *Isatin* 254. B.  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren: *Benzoylessigsäure* 255. C.  $\gamma$ -Ketoncarbonsäuren 256.
  9. Phenylalkoholketoncarbonsäuren 257.
  10. Phenyldiketoncarbonsäuren: *Chinisatinsäure* 257. *Benzoylbrenztraubensäure* 257.
  11. Phenyldicarbonsäuren: *Phenylmalonsäure* 257.
  12. Phenylalkoholdicarbonsäuren: *Phenyläpfelsäuren* 258.
  13. Phenylketondicarbonsäuren: *Benzoylmalonsäureester* 258.
  14. Phenyloxyketondicarbonsäuren 259.
  15. Phenyltricarbonsäuren 259.



Anhang: 16. Phenylenoxydicarbonsäuren: *Phtalidessigsäure* 259.

17. Ketondicarbonsäuren: *Phtalonsäure* 260.

18. Tri- und Tetracarbonsäuren 260.

19. Oxytri- und -pentacarbonsäuren 260.

20. Ketontricarbonsäuren 260.

#### 4. Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten 261.

1a. Olefinbenzole: *Styrol* 261. 1b. Acetylenbenzole: *Phenylacetylen* 263. 1c. Diolefinbenzole 263.

2a. Olefinphenole: A. Olefinmonoxybenzole 263. *Chavicol* 264. B. Olefindioxybenzole: *Eugenol* 264. *Safrol* 265. C. Olefintrioxymbenzole 265. D. Olefintetraoxybenzole: *Apiol* 265. 2b. Acetylenphenetol 266.

3. Phenylolefinalkohole mit ihren Oxydationsproducten: 1a. Phenyl-olefinalkohole: *Styron* 266. 1b. Oxyphenyl-olefinalkohole: *Coniferylalkohol* 267. 2a. Phenyl-olefin-aldelyde: *Zimmtaldehyd* 267. 2b. Oxyphenyl-olefin-aldelyde 267. 3. Phenyl-olefin-dialdehyd 267. 4a. Phenyl-olefin-eketone: *Benzalacetone* 267. 4b. Oxyphenyl-olefin-eketone 268. 5. Phenyl-diolefin-eketone 268. 6. Phenyl-olefin-carbonsäuren: *Vinylbenzoësäure* 268. *Zimmtsäure* 270. Im Benzolrest substituirte Zimmtsäuren 272. Homologe Zimmtsäuren 274. *Atropasäure* 274. 7. Oxyphenyl-olefin-carbonsäuren: A. Monoxyphenyl-olefin-carbonsäuren 275. *Cumarin* 277. B. Dioxyolefin-carbonsäuren: *Kaffeesäure* 278. *Umbelliferon* 279. C. Trioxymimmtsäuren 280. D. Tetraoxymimmtsäuren 280. 8. Phenylacetylen-carbonsäuren: *Phenylpropionsäure* 280. 9. Phenyl-diolefin-carbonsäuren: *Piperinsäure* 281.

4. Verbindungen, die man als Oxydationsproducte einkerniger Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten auffassen kann 282. 1. Phenyl-enoxyolefin-carbonsäuren 282. *Isocumarin*. *Isocarbostyril* 282. 2. Phenyl-enaldehyd-carbonsäuren 283. 3. Phenyl-endi-carbonsäuren 283. 4. Phenyl-olefin-eketole 283. 5. Phenyl-oxylefin-carbonsäuren 283. 6. 7. Phenyl-olefin- und -diolefin- $\alpha$ -ketone-carbonsäuren 283. 8. Phenyl-olefin- $\beta$ -ketone-carbonsäuren 284. 9. Phenyl-olefin- $\gamma$ -ketone-carbonsäuren: *Benzallacrylinsäuren* 284. 10. 11. Phenyl-olefin- und -diolefin-dicarbonsäuren: *Benzal-malonsäure* 284. *Phenylmaleinsäure* 285. *Cinnamethyl-malonsäure* 285. 12. Phenyl-enoxyolefin-dicarbonsäuren: *Phtallylessigsäure* 286. 13. Phenyl-enoxyolefin-tricarbonsäuren 286.

#### B. Einkernige hydroaromatische Substanzen, Hydrobenzolderivate 286.

1. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe 287. 1a. Hexahydrobenzole, Naphtene: *Hexahydrobenzol* 289. Halogensubstitutionsproducte der Hexahydrobenzole: *Benzalhexachlorid* 289. 1b. Tetrahydrobenzole, Naphtylene: *Tetrahydrobenzol* 290. 1c. Dihydrobenzole: *Dihydrobenzol* 290.

2. Ringalkohole der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe: *Chinit* 291. *Quercit* 292. *Inosit* 292.

3. Ringamine der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe 292.

4. Ringketone der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe 293. a. Ringketone des Hexamethylens: *Pimelinketon*, *Dihydroresorcin* 293.

b. Ringketone der Tetrahydrobenzole 294. c. Ringketone der Dihydrobenzole 295.

- 5. Hydroaromatische Carbonsäuren.** 1. Hydroaromatische Monocarbonsäuren: A. Hexahydrobenzoësäuren 296. B. Hexahydrooxybenzoësäuren: *Chinasäure* 297. C. Ketohydromonocarbonsäuren 298. 2. Hydroaromatische Dicarbonsäuren: *Hydrophthalsäuren* 298. Oxy- und Ketohydrobenzoldicarbonsäuren: *Succinylobernsteinsäure* 301. 3. Hydrobenzoltetricarbonsäuren 303. Hydrobenzoltetracarbonsäuren 303. Hydrobenzollhexacarbonsäuren 304.

**Terpene** 304.

A. **Olefinische Terpengruppe.** 1. Olefinische Terpene 307. 2. Olefinische Terpenalkohole 307. 3. Olefinische Terpenaldehyde: *Citral* 307.

B. **Terpan- oder Menthangruppe.** 1. Kohlenwasserstoffe: *Limonen-* und *Dipenteu*gruppe 307. *Terpinen* und *Phellandren* 310. Hydroterpene 310.

2. Alkohole der Terpan- oder Menthangruppe: *Menthol* 311. *Terpin* 312. *Cineol* 313. *Terpineole* 314.

3. Basen der Terpan- oder Menthangruppe 315.

4. Ringketone der Terpan- oder Menthangruppe: *Menthon* 316. *Carvon* 318.

C. **Camphangruppe** 318. 1. Kohlenwasserstoffe: *Camphen* 319. *Pinen* 319. 2. Alkohole: *Borneol* 321. 3. Amine 322. 4. Ketone: *Campher* 323. Constitution des Camphers 324. Umwandlungsproducte des Camphers 325. *Camphersäure* 325. *Fenchon* 329. **Harze** 329.

**Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe** 330.

A. **Phenylbenzole und Polyphenylfettkohlenwasserstoffe** 331.

I. Phenylbenzolgruppe: *Diphenyl* 331. *Benzidin* 332. *Diphenensäure* 336. Diphenylbenzole 337. Triphenylbenzole 338.

II. Benzylbenzolgruppe: *Diphenylmethan* 338. *Benzhydrol* 340. *Benzophenon* 341. *Auramin* 344. Oxybenzophenone 344. Carbonsäuren: *Benzylbenzoësäure* 345. *Benzhydrylbenzoësäure* 345. *Benzophenoncarbonsäure* 346. Benzyl-diphenyle 346. Dibenzylbenzol 347.

III. Triphenylmethangruppe. *Triphenylmethan* 347. *Tetramethyldiamidotriphenylmethan* 348. *Triphenylcarbinol* 349. *Malachitgrün* 351. *Rosanilin* 352. *Methylviolett* 355. Phenylirte Rosaniline 356. Phenolderivate: *Leukaurin* 357. Benzeine 357. Rosamine 358. *Aurin* 358. *Rosolsäure* 359. *Eupittonsäure* 359. Carboxylderivate 359. *Benzolphtalin* 359. *Diphenylphtalid* 360. Phtaleine 361. *Fluorescein* 363. *Rhodamine* 365.

IV. **Diphenylaethangruppe** 365. A. as-Diphenylaethanderivate 365. *Benzilsäure* 367. *Triphenyllessigsäure* 368. B. Sym. Diphenylaethangruppe 368. *Dibenzyl* 368. *Stilben*, *Tolan* 369. 1. Alkohole und Ketone des Dibenzyls 370. *Desoxybenzoïn* 370. *Hydrobenzoïne* 370. *Benzoïn* 371. *Benzil* 371. 2. Alkohole des Stilbens 373. *Isobenzil* 374. Halogenstilbene 374. Carbonsäuren der Dibenzylgruppe 374. Tetraphenylaethangruppe 376. *Benzpinakon* 376.



- V. Diphenylpropaengruppe 376. *Dibenzylketon* 376. *Dyppnon* 377. Carbonsäuren 377.
- VI. Diphenylbutaengruppe 378. *Diphenyldiacetylen* 378. *Diphenacyl* 378. *Bidesyl* 378. *Diphenyltetraketon* 379. Carbonsäuren 379. *Vulpinsäure* 379.
- VII. Diphenylpentaengruppe 380. *Benzamaron* 380. Carbonsäuren 380.
- VIII. Diphenylhexaengruppe 380. *Oxalyldiacetophenon* 380.

## B. Condensirte Kerne 380.

1. Inden- und Hydrindengruppe 381. *Inden* 381. *Hydrinden* 383. *Hydrindon* 384. *Diketohydrinden* 384.
2. Naphtalingruppe 385. Constitution des Naphtalinkerns 385. Isomerieen der Naphtalinderivate 386. Naphtalinringbildungen 387. Naphtalinringsspaltungen 388. *Naphtalin* 390. Homologe Naphtaline 391.
  1. Halogennaphtaline 391. Nitronaphtaline 392. *Naphtazarin* 392. 3. Nitrosonaphtaline 392. 4. Naphtylamine 392. Sec. und tert. Naphtylamine 393. 5. Diazo- und Azonaphtaline 394. *Naphtalinroth* 394. 6. Naphtylhydrazine 395. 7. Naphtalinsulfosäuren. Naphtylaminsulfosäuren, *Naphtionsäure* 395. *Congoroth* 396. Naphtsulfame 396. *Roccellin* 396. *Naphtolschwarz* 396. 8. *Naphtalinsulfinsäuren* 396. 9. Naphtole 397. a. Nitronaphtole 397. *Martiusgelb* 398. b. Amidonaphtole 398. c. Azonaphtole 398. *Biebricher Scharlach*, *Naphtolorange* 399. d. Naphtolsulfosäuren 399. Naphtsultone 400. e. Amidonaphtolsulfosäuren 400. *Eikonogen* 400. f. Dioxynaphtaline 400. g. Trioxynaphtaline 400. h. Thionaphtole 400. 10. *Naphtochinone* 401. *Juglon* 402. Stickstoffhaltige Abkömmlinge 403. Nitrosonaphtole 403. Naphtochinondioxime 403. Naphtochinonchlorimide 403. Naphtochinonimide und -anile 404. *Naphtolblau* 404.
  11. Alkohole der Naphtalinreihe und ihre Oxydationsproducte 404. Naphtobenzylalkohol 404. *Naphtaldehyd* 404. Naphtylmethylketone 404. Naphtoësäuren 405. Naphtolcarbonsäuren 405. *Naphtalsäure* 405. Naphtonitrile, Cyannaphtaline 406. 12. *Dinaphtyle* und *Dinaphtylmethane* 406. 13. *Acenaphten* 407.
  14. *Hydronaphtalinverbindungen* 407. A. Dihydronaphtaline 407. B. Tetrahydronaphtaline 408. ac- und ar-Tetrahydro-naphtylamine und -naphtole 409. C. Hexa-, Octo-, Dek- und Dodekahydronaphtaline 410.
3. Phenanthrengruppe 410. *Phenanthrenchinon* 411. *Reten* 412. *Chrysen* 413. *Picen* 413.
4. Fluorengruppe 413. *Reten*-, *Chrysen*-, *Picenfluoren* 414. *Bifluoren* 415. *Diphenylenketon*, *Fluorenon* 415. Carbonsäuren 415. *Fluoranthren* 416. *Pyren* 416.
5. Anthracengruppe 417. *Anthracen* 418. Alkylirte Anthracene 419. Substituirte Anthracene 419. *Anthramin* 420. Oxyanthracene 420. *Anthrol* und *Anthranol* 420. Hydroanthracene 421. Hydranthranol und Oxanthranol 421. *Anthrachinon* 421. Anthrachinonsulfosäuren 422. Oxyanthrachin-

none 422. *Alizarin* 423. *Alizarinorange* 424. *Purpurin* 425. Anthrachinoncarbonsäuren 425. *Naphtanthrachinon* 426. Glycoside und Pentoside 426. *Myrönsäure* 426. *Arbutin* 426. *Salicin* 426. *Amygdalin* 427. *Coniferin* 427. *Phloridzin* 428. *Iridin* 428. *Digitalin* 428. Pentoside, Rhamnose 429. *Naringin* 429. *Hesperidin* 429. *Quercitrin* 429. *Franqulin* 429.

Bitterstoffe 429. *Caulharidin* 430. *Pikrotoxin* 430. *Santonin* 430.

Natürliche Farbstoffe 430. *Brasilin* 430. *Hämatoxylin* 431. *Curcumin* 431. *Carminsäure* 431. *Chlorophyll* 431.

### III. Heterocyclische Verbindungen 432.

Gruppierung nach homologen Reihen 435. Isologe Reihen 437.

1. Dreigliedrige heterocyclische Substanzen 440. A. Monoheteroatomige, dreigliedrige Ringe 440. *Aethylenoxyd* 440. *Tolansulfid* 441. Lactimide 441. B. Diheteroatomige, dreigliedrige Ringe 441. Hydraz- und Azimethylengruppe 441. *Diazomethan* 442.

2. Viergliedrige heterocyclische Substanzen 442. A. Monoheteroatomige, viergliedrige Ringe 442. *Trimethylenoxyd* 442.  $\beta$ -Lactone 442. B. Diheteroatomige viergliedrige Ringe 442. Betaïne 443. *Methylenharnstoff* 443. *Carbonylthiocarbamid* 443.

3. Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen 443.

A. Monoheteroatomige fünfgliedrige Ringe 443.

1. Furfurangruppe 445. *Furfuran* 445. *Furfurol* 446. *Brenzschleimsäure* 447. *Uvinsäure* 448. *Carbopyrotritarisäure* 448. Hydrofurfurane 448.

2. Thiophengruppe 449. *Thiophen* 449. Vergleichung der Thiophen- mit den Benzolderivaten 450. Homologe Thiophene 450. Halogenthiophene 451. Nitrothiophene 451. *Thiophenin* 451. Thiophencarbonsäuren 452.

3. Selenophen 453. *Selenoxen* 453.

4. Pyrrolgruppe 453. *Pyrrol* 454. n-Derivate des Pyrrols 455. c-Alkylpyrrole 455. Halogenpyrrole 456. *Jodol* 456. Nitropyrrole 457. Pyrrolazoverbindungen 457. Pyrrolketone 457. Pyrrolcarbonsäuren 457. *Pyrocoll* 458. Hydropyrrollderivate: *Pyrrolin* 458. *Pyrrolidin* 458. *Hygrinsäure* 459.

Condensirte Kerne der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe 459:

5. Benzofurfuran- oder Cumarongruppe 460. *Cumaron* 461. *Cumarilsäure* 461. Benzodi- und -trifurfurane 461.

6. Benzothiophengruppe 461. *Thionaphten* 461. *Thiophten* 462.

7. Benzopyrrol- oder Indolgruppe 462. *Indol* 462. Homologe Indole 463. *Skatol* 464. *Methylketol* 464. Indolsulfosäuren 465. Indolcarbonsäuren 465. Oxyindolderivate 465. *Indoxyl* 465. *Indoxylsäure* 465. Indogenide 466. Hydroindollderivate 466. *Dihydromethylketol* 467. *Oxindol* 467. *Dioxindol* 467. *Isatin* 467. *Isatinchlorid* 469. *Indigoblau* 469. Geschichte 469. Synthesen 470. Constitution 471. Abkömmlinge des Indigoblau 472. *Indigoweiss* 472.



8. Dibenzofurfuran, Diphenylenoxyd 473.
9. Dibenzothiophen, Diphenylsulfid 473.
10. Dibenzopyrrol, Carbazol 473. Hydrocarbazole 474. *Naphtho-pheno-* und *Dinaphthocarbazol* 474.

**B. Polyheteroatomige fünfgliedrige Ringe** 474. Nomenklatur der Azole 475. Zusammenstellung der Azole 476.

1. Pyrazolgruppe 477. *Pyrazol* oder Pyro-[a]-monazol 477. Homologe Pyrazole 478. Halogen-, Nitro-, Amidopyrazole 480. Pyrazolsulfosäuren 481. Oxypyrazole 482. Pyrazolketone 481. Pyrazolcarbonsäuren 481. Pyrazoline 482. Pyrazolone 483. *Pyrazolon* 484. *Phenylmethylpyrazolon* 485. *Antipyrin* 485. Pyrazoloncarbonsäuren 486. Pyrazolidine 486. Pyrazolidone 487.
2. Indazole 488. *Indazol* 489. Isindazole 489. Indazolone oder Benzopyrazolone 490.
3. Isoxazolgruppe 490. Isoxazole oder Furo-[a]-monazole 490. Bis-isoxazole 491. Isoxazolone 491.
4. Indoxazen- oder Benzisoxazolgruppe 491. *Phenylindoxazen* 491.
5. Glyoxaline oder Imidazole 492. Bildungsweisen der Imidazole oder Furo-[b]-monazole 492. *Glyoxalin* 493. *Lophin* 493. Hydroglyoxaline 494. *Lysidin* 494. *Amarin* 494. Imidazolone 495. Keto-, Thio-, Diketo-, Imidoketotetrahydroglyoxaline 495.
6. Benzoglyoxaline oder Benzimidazole 495. *Benzimidazol* 496. *Methyltolimidazol* 496. Keto-, Thio- und Imidobenzimidazolone 497. *Phenylen-harnstoff* und *-sulfoharnstoff* 498.
7. Oxazole 498. Oxazole oder Furo-[b]-monazole 498. Alkylen- $\psi$ -harnstoffe 498.
8. Benzoxazole 499. *Benzoxazol* oder *Methenylamidophenol* 499. Oxy-, Thio- und Amidobenzoxazole 499.
9. Thiazole 500. *Thiazol* oder Thio-[b]-monazol 500. Amidothiazole 500. Oxythiazole 501. Thiazolcarbonsäuren 501. *Sulfurinursäure* 501. Thiazoline 502. Alkylen- $\psi$ -thioharnstoffe 502. *Senfölessigsäure* 502.
10. Benzothiazole 502. *Benzothiazol* oder *Methenylamidothiophenol* 503. *Dehydrothiotoluidin* 503. *Thioflavin* und *Primutin* 503. *Chlorphenylsenföl* 503. Selenazole 503. Trimethylselenharnstoff 504.
11. Osotriazole 504. *Osotriazol* oder *Pyrr[o,a,a<sub>1</sub>]diazol* 504. Osotriazolcarbonsäuren 504. Pseudoazimidobenzole oder Benzosotriazole 505. Azammoniumhydroxyde 505.
12. Pyrro[a,b]diazole 505. *Pyrr[o,a,b]diazol* 505. Benzopyrro-[a,b]diazole oder Azimidobenzole 505. Azimide 506.
13. Triazole 506. Bildungsweisen der Triazole oder Pyrro[ab<sub>1</sub>]diazole 506. *Triazol* 507. Triazolone 507. Urazole 508. Guanazole 508.
14. Furazane 508. Furazane, Azoxazole oder Furo[aa<sub>1</sub>]diazole 508. Furazanearbonsäuren 509.
15. Azoxime oder Furo[ab<sub>1</sub>]diazole 509. *Aethenylbenzenylazoxim*.
16. Oxybiazole oder Furo[bb<sub>1</sub>]diazole 509. *Diphenylisazoxim* 509. Keto-, Thio- und Imidooxybiazoline 510.
17. Diazooxyde 510. Benzo- und Naphto-furo[ab]diazole 510.

18. Azosulfime oder Thio[ab<sub>1</sub>]diazole 510. *Dibenzenzylazosulfim* 510.
19. Thio[bb<sub>1</sub>]diazole 510. Thiobiazoline 510. Keto- und Imidothiobiazoline 511.
20. Piazhiole und Plaselenole oder Benzothio[aa<sub>1</sub>]diazole und Benzoseleno[a,a<sub>1</sub>]diazole 511.
21. Phenylendiazosulfide oder Benzothio[ab]diazole 511.
22. Tetrazole 512. *Tetrazol* oder *Pyrrro*[aa<sub>1</sub>b]triazol 512. *Benzenylyltetrazotsäure* 512. *Amidotetrazotsäure* 513. *Diazotetrazol* 513. Derivate des Pyrrro[abb<sub>1</sub>]triazols 513. Tetrazoliumverbindungen 513.

#### 4. Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen 514.

##### A. Monoheteroatomige sechsgliedrige Ringe 514.

1. Ringe mit einem O-Glied 514. *α*-Pyrone, Cumaline 514. *Isodehydracetsäure* 514. *α,γ*-Pyronone 514. *Dehydraceticarbonsäure* 514. *γ*-Pyrone 514. *Mekonsäure* 515. Benzo-*α*-pyrone: *Cumarine* und *Isocumarine* 515. Benzo-*γ*-pyrone: *Chrysin*, *Fisetin*, *Quercetin* 516. *Dibenzopyrone* oder *Xanthon* 516. *Xanthen* 516. *Xanthon* 517. *Fuxanthon* 517. *Gentisein* 517. *Pyronin* 517.
2. Ringe mit einem S-Glied 517. *Penthiophene* 517. *Thioxanthen* 518. *Thioxanthon* 518.
3. Ringe mit einem N-Glied 518. I. *Pyridin*gruppe 518. Constitution des *Pyridins* 518. Synthetische Bildungsweisen der *Pyridine* 520. Verhalten der *Pyridinbasen* 522. Isomerieen 523. Constitution der *Pyridinmonocarbonsäuren* 524. *Pyridin* 524. Homologe *Pyridine* 524. Halogenpyridine 525. *Pyridinsulfosäuren* 526. Nitro- und *Amidopyridine* 526. *Oxy-pyridine* 526. *α*-*Pyridon* 527. *Pseudolutidostyryl* 527. *γ*-*Pyridon* 527. *γ*-*Lutidon* 527. *Dioxy-pyridine* 527. *Glutacouimid* 527. *Trioxypyridine* 528. *Glutazin* 528. *Pyridylalkine* 528. *Pyridylketone* 528. *Pyridincarbonsäuren* 528. *Pyridinmonocarbonsäuren*: *Picolin*-, *Nicotin*- und *Isonicotinsäure* 529. *Pyridindicarbonsäuren*: *Chinolinsäure*, *Cinchomeronsäure* 529. *Pyridintr*-, -tetra- und -pentacarbonsäuren 530. *Oxypyridincarbonsäuren* 530. *Oxyquicotin*- und *Oxypicolinsäure* 530. *Phenyllutidonicarbonsäure* 530. *Komenaminsäure* 531. *Citrazinsäure* 531. *Pyridylsubstituierte Säuren* der *Fettreihe*: *Pyridylmilchsäuren*, *Pyridylacrylsäure* 531. *Hydropyridinderivate* 531. *Piperidin* 531. Aufspaltung des *Piperidinrings* 532.

II. *Chinolin*gruppe 533. Synthetische Bildungsweisen der *Chinoline* 534. Verhalten der *Chinoline* 537. *Chinolin* 538. Homologe *Chinoline* 538. *Chinaldin* 538. Halogen-, Sulfo- und Nitroderivate der *Chinoline* 539. *Amidochinoline* 540. *Oxychinoline* 540. *Analgen* 540. *Carbostyryl* 540. *Lepidon* 541. *Kynurin* 541. *Chinolinaldehyde* und -ketone 541. *Chinolincarbonsäuren* 541. *Cinchoninsäure* 542. *Aniluritinsäure* 542. *Oxychinolincarbonsäuren* 542. *Xanthochinsäure* 542. *Chininsäure* 542. *Hydrochinoline* 542. *Tetrahydrochinolin* 543. *Dekahydrochinolin* 544. *Lilol*- und *Julol*-derivate 544.

III. Condensirte Chinoline 545. Naphtochinoline 546. Anthrachinoline 546. Alizarinblau 546. Phenanthroline 547. Chinochinoline 547.

IV. Isochinolingruppe 547. Isochinolin 548. Homologe Isochinoline 548. Oxyisochinoline 549. Isocarbostyrl 549. n-Methyl- $\alpha$ -isochinolin 549. Hydroisochinoline 549. Tetrahydroisochinolin 550. Hydroisocarbostyrl 550.

VI. Phenanthridin 550. Phenanthridon 551. VII. Naphtyridine und Naphtinoline 551.

VIII. Acridingruppe 551. Acridin 552. Chrysanilin 553. Acridone 553. Carbazacridine 553. IX. Anthrapyridine 553.

## Pflanzenalkaloïde 554.

I. Pyridingruppe der Pflanzenalkaloïde 555. Piperin 555. Coniin 555. Abbau und Aufbau des Coniins 556. Trigonellin 557. Pilocarpin 557. Nicotin 558.

II. Tropingruppe 559. Solanumbasen 560. Atropin 560. Tropeine 560. Tropin 560. Abbau und Aufbau des Tropins 561. Cocain 562. Truxillsäuren 562. Ecgonin 563. Anhydroecgonin 563.

III. Chinolingruppe der Pflanzenalkaloïde 563. Chinin 564. Cinchonin 564. Aufspaltung und Oxydation von Chinin und Cinchonin 564. Abbau des Apocinchens zu  $\gamma$ ,o-Oxyphenylchinolin 567. Aufbau des  $\gamma$ ,o-Oxyphenylchinolins 567. Strychnosbasen 568. Strychnin, Brucin, Veratrin 568.

IV. Isochinolingruppe der Pflanzenalkaloïde 568. Opiumbasen 568. Morphin 568. Papaverin 569. Narcotin 570. Hydrastin 570. Berberin 571.

## B. Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe. Azine 571. Nomenklatur 572.

1. Oxazine: A. Orthoxazine 570. Benzorthoxazinone oder o-Benzaldoxim- und o-Benzoketoxim-carbonsäureanhydride 572.

B. Metoxazine: Pentoxazoline 572. Benzometoxazine oder Phenpentoxazoline 573. Cumazonsäuren 573. Imido- und Thiocumazone 573.

C. Paroxazine: Morpholine 573. Benzoparoxazine 573. Benzomorpholine 574. Dibenzoparoxazine oder Phenoxazine 574. Phenoxazinfarbstoffe: Resorufin, Gallocyanin 574.

2. Thiazine: A. Orthothiazine 575. B. Metathiazine 575. Penthiazoline 575. Benzometathiazine oder Phenpenthiazoline 575. Imido- und Thiocumothiazone 575. C. Parathiazine: Dibenzoparathiazin oder Thiodiphenylamin 576. Thiodiphenylaminfarbstoffe 576. Thioninfarbstoffe 576. Methylenblau 576.

3. Diazine: A. Orthodiazine 577. Pyridazin 577. Pyridazinone 577. Orthopiperazone 578. Benzorthodiazine 578. Cinnoline und Phtalazone 578. Dibenzorthodiazine 579. Phtalazon 579. B. Metadiazine: Pyrimidine 579. Kyanalkine 580. Hydropyrimidine 580. Uracilderivate 580. Benzometadiazine 580. Chinazoline oder Phenmiazine 580. Hydro- und Ketohydrochinazoline 582. C. Paradiazine: Pyrazine oder Piazine 583. Aldine oder Ketine 583. Piperazine 584. Benzoparadiazine: Chinoxaline 585. Dibenzoparadiazine: Phenazin-



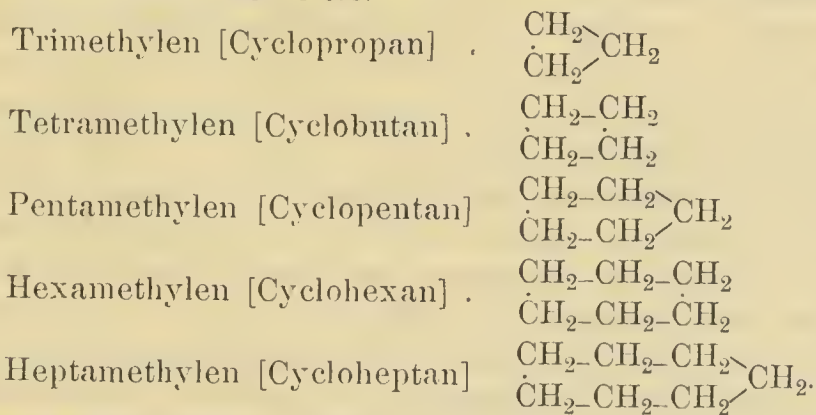
- gruppe 587. Amidophenazine oder Eurhodine 589. Diamidophenazine 589. *Toluylenroth* 589. Oxyphenazine oder Eurhodole 590. Induline und Indone 590. Benzolinduline. Ros- und Isorosinduline. Naphtinduline 591. Safranine oder Amidoinduline 591. Safraninone, Safranole 593. Fluorindine 593.
4. Triheteroatomige sechsgliedrige Ringe, welche ausser N- noch O- und S-Glieder enthalten 593. Azoxazine 594. Diazthine 594. Thialdine 594.
5. Triazine: A. Kyanidine 594. *Kyaphenin* 595. Polymere Cyanverbindungen 595. B.  $\alpha$ -Triazine 595. Phen- $\alpha$ -triazine 596. Phendihydro- $\alpha$ -triazine. C.  $\nu$ - oder  $\beta$ -Triazine 596. Phendihydro- $\beta$ -triazine 596.
6. Tetrazine: A. Osotetrazone 597. Phendihydrotetrazine 597. Isophendihydrotetrazine 597. B.  $\nu$ -Tetrazine 597. Diphenyltetrazin 597. Dihydro- und Isodihydrophenyltetrazin 597. Diphenylurazine 598.

## II. Carbocyclische Verbindungen.

(Verbindungen, die Kohlenstoffringe enthalten.)

An die im ersten Band dieses Werkes<sup>1)</sup> behandelten Methanderivate, die offene Kohlenstoffketten enthalten, schliessen sich die organischen Verbindungen mit geschlossenen Kohlenstoffketten oder Kohlenstoffringen, die wir als carbocyclische Verbindungen bezeichnen. Ihnen stehen die azocyclischen Verbindungen gegenüber mit einem nur aus Stickstoffatomen bestehenden Ring, wie die Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Abkömmlinge. Man nennt die carbocyclischen Verbindungen gewöhnlich isocyclische Verbindungen, obgleich dieser letztere Ausdruck zu umfassend ist, da er überhaupt Verbindungen bezeichnet, die einen aus Atomen eines und desselben, beliebigen Elementes gebildeten Ring enthalten. Den isocyclischen Verbindungen stehen die heterocyclischen Verbindungen gegenüber, bei denen sich an der Ringbildung die Atome verschiedener Elemente beteiligt haben (I, 71).

Die carbocyclischen Grundkohlenwasserstoffe sind die mit den Olefinen von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomeren ringförmigen Kohlenwasserstoffe, die aus drei bis sieben Methylengruppen bestehen. Man bezeichnet dieselben entweder nach der Zahl der in ihnen enthaltenen Methylengruppen als *Polymethylene*, oder nach den normalen, mit ihnen isomeren Olefinen unter Vorsetzung eines R als R-, d. h. *Ring-olefine* (B. 21, 2720 Anm.; 26, 1085 Anm.) oder nach den Genfer Beschlüssen (I, 48) mit dem Namen der normalen Paraffine gleicher Kohlenstoffatomzahl unter Vorsetzung von „cyclo“ als [*Cycloparaffine*]. Man bevorzugt von diesen drei Bezeichnungsweisen die erste und die dritte.

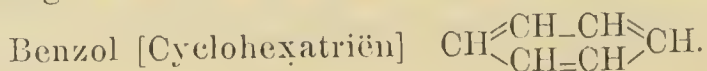


Das Hexamethylen heisst auch Hexahydrobenzol und das Heptamethylen Suberan.

<sup>1)</sup> Der erste Band dieses Werkes wird stets als: I mit zugefügter Seitenzahl citirt.

Wie sich an die Paraffine die Olefine und Diolefine schliessen, so an die [Cycloparaffine]: [Cyclolefine], [Cyclodiolefine] und [Cyclotriolefine].

Eine besondere Bedeutung beansprucht von den carbocyclischen Gebilden das Benzol, der Grundkohlenwasserstoff der sog. aromatischen Substanzen oder Benzolderivate, der zahlreichsten Klasse organischer Verbindungen. Nimmt man nach dem Vorgang von Aug. Kekulé in dem Benzol einen Ring von 6 Kohlenstoffatomen an, die sich miteinander in abwechselnder doppelter und einfacher Bindung befinden — eine Annahme, die in diesem Werke bevorzugt wird — so ist das Benzol ein Cyclotriolefin:



Durch Addition von Wasserstoff gelingt es, das Benzol in Hexahydrobenzol, Hexamethylen oder Cyclohexan zu verwandeln. In immer wachsender Zahl werden Umwandlungsproducte aromatischer Verbindungen bekannt, die sich auf das Dihydro- oder Tetrahydrobenzol — [Cyclohexadiën] und [Cyclohexen] — als Grundkohlenwasserstoffe zurückführen lassen, und die man im Verein mit den Hexamethylen- oder Hexahydrobenzolabkömmlingen als hydroaromatische Verbindungen zu bezeichnen pflegt. Zu diesen gehören auch viele in der Natur vorkommenden Verbindungen, vor allem die Terpene. Bei strenger Befolgung des hier entwickelten Systems würden sich hinter jedes Cycloparaffinsystem die entsprechenden Cycloolefinsysteme mit derselben Kohlenstoffatomzahl reihen. Allein die Behandlung der hydroaromatischen Verbindungen setzt so sehr die Kenntniss der aromatischen Substanzen voraus, dass wir die ersteren nicht vor, sondern hinter die letzteren stellen. An die tricarbo-, tetracarbo- und pentacarbocyclischen Verbindungen schliessen wir die wenig zahlreichen heptacarbocyclischen Verbindungen, hierauf folgen die hexacarbocyclischen Verbindungen.

Die aromatischen Substanzen zeigen in vieler Hinsicht ein eigenartiges, von dem der aliphatischen Verbindungen abweichendes Verhalten. Dagegen nähern sich die hydroaromatischen Verbindungen, wie auch die bekannten tri-, tetra-, penta- und heptacarbocyclischen Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten den gesättigten, oder falls sie im Ring doppelt gebundene Kohlenstoffatompaaire enthalten, den ungesättigten aliphatischen Substanzen. Man bezeichnet daher diese Klassen von Verbindungen im Gegensatz zu den aromatischen Verbindungen als aliphatisch-cyclische oder alicyclische gesättigte und ungesättigte Verbindungen (B. 22, 769).



Die Untersuchung der carbocyclischen Verbindungen hat gelehrt, dass der Trimethylenring sich leichter aufspaltet, wie der beständige Pentamethylen- oder Hexamethylenring, während der Heptamethylenring sich schwieriger bildet und octocarbocyclische Verbindungen noch nicht mit Sicherheit erhalten werden konnten.

Ähnliche Erscheinungen sind uns bei der Bildung einiger heterocyclischer aliphatischer Substanzreihen, z. B. den Lactonen (I, 337), den Lactamen (I, 355) und den Dicarbonsäureanhydriden (I, 421) u. a. m. entgegengetreten. Bei den Oxysäuren (I, 328) wurde eine Vorstellung über die räumliche Anordnung oder Configuration von Kohlenstoffketten angedeutet, welche das Ausbleiben der Bildung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Lactonen gegenüber der Leichtigkeit, mit der sich  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactone bilden, verständlich machen sollte. Ein Erklärungsversuch der verschiedenen Beständigkeit des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylenrings ist die

**Spannungstheorie** von A. v. Baeyer (B. 18, 2278; 23, 1275). Diese Theorie geht von folgender Annahme aus: „Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in Richtungen, welche den Mittelpunkt einer Kugel mit den Ecken ihres eingeschriebenen regelmässigen Tetraëders verbinden und demnach miteinander einen Winkel von  $109^{\circ} 28'$  bilden“. Diese vier Verbindungslinien werden Axen genannt.

„Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, welche jedoch mit der Grösse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.“ Die Annahme von Valenzkräften, die unter einem Winkel wirken, ist ausgeschlossen, die Grösse des Ablenkungswinkels ist ein Maass für die Spannung. „Beim Aethylen erfährt die Richtung der Anziehung für beide Valenzen jedes Kohlenstoffatoms eine gleich grosse Ablenkung, bis die Richtungen parallel geworden sind. Der Ablenkungswinkel ist bei Aethylen  $\frac{109^{\circ} 28'}{2} = 54^{\circ} 44'$ .

Beim Trimethylen, welches man sich als ein gleichseitiges Dreieck denken kann, beträgt der Winkel, den die Axen miteinander machen müssen,  $60^{\circ}$ , die Ablenkung einer jeden  $\frac{1}{2} (109^{\circ} 28' - 60^{\circ}) = 24^{\circ} 44'$ .

In derselben Art ergeben sich die folgenden Ablenkungen:

für Tetramethylen  $\frac{1}{2} (109^{\circ} 28' - 90^{\circ}) = 9^{\circ} 44'$

für Pentamethylen  $\frac{1}{2} (109^{\circ} 28' - 108^{\circ}) = 0^{\circ} 44'$

für Hexamethylen  $\frac{1}{2} (109^{\circ} 28' - 120^{\circ}) = -5^{\circ} 16'$ .

Dabei ist allerdings vorausgesetzt, dass bei Tetra-, Penta- und Hexamethylen die Kohlenstoffatome in derselben Ebene, der Ringebeane, liegen.

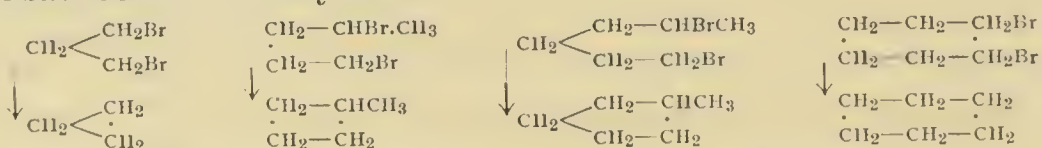
In dem Dimethylen oder Aethylen hat die grösste Ablenkung der Richtung der Anziehung beider Valenzen stattgefunden, in ihm herrscht die grösste Spannung, es ist der lockerste Ring, der nicht nur durch Chlor, Brom und Bromwasserstoff, sondern auch durch Jod gesprengt wird. Das Trimethylen addirt weit schwieriger. Tetra-, Penta-, Hexamethylenringe verhalten sich nicht mehr wie ungesättigte Verbindungen, sie sind gegen Halogene, Halogenwasserstoffsäuren und Kaliumpermanganat sehr beständig. In Uebereinstimmung mit diesen Ansichten zeigte die Bestimmung der Verbrennungswärmen der einfachsten Cycloparaffine eine beträchtliche Abnahme vom Tri- bis zum Hexamethylen (B. 25, R. 496). Nach Baeyer's Spannungstheorie bildet sich der Pentamethylenring noch leichter wie der Hexamethylenring, eine Folgerung, die der Anstoss wurde zu einer Reihe erfolgreicher Versuche, Pentamethylenderivate zu bereiten (I, 445).



### Methoden der Ringbildung bei Cycloparaffinkörpern.

Eine besondere Bedeutung beanspruchen die Methoden, nach welchen offene Kohlenstoffketten in geschlossene Kohlenstoffketten umgewandelt werden. Im Hinblick auf die früher gegebene Begriffsbestimmung von Kernsynthesen als Reactionen, durch welche Kohlenstoffatome, die vorher nicht miteinander verbunden waren, miteinander in Verbindung treten (I, 78), ist jede Umwandlung einer offenen in eine geschlossene Kohlenstoffkette eine Kernsynthese. In der That sind es bekannte kernsynthetische Methoden, durch deren Anwendung auf geeignete aliphatische Substanzen man die Ringschliessung unter Bildung von Cycloparaffinkörpern herbeigeführt hat. Die Thatsachen, um die es sich hier handelt, sind bereits im ersten Band an den verschiedensten Stellen zu erwähnen gewesen. Sie bilden als Uebergangsreactionen die genetische Verknüpfung des Gebietes der Paraffine mit dem Gebiet der Cycloparaffine; die wichtigsten derselben sollen daher übersichtlich zusammengestellt werden:

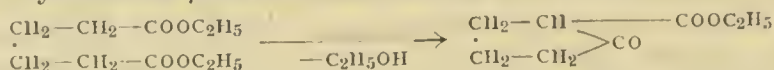
1) Cycloparaffine selbst entstehen durch Einwirkung von Natrium (I, 78, 103) auf dibromsubstituirte Paraffine, die Bromwasserstoffsäureester der Glycole:



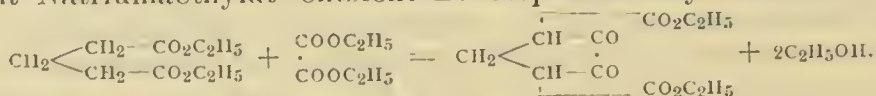
2) Intramolekulare Pinakonbildung. Bei der Reduction der Ketone entstehen neben secundären Alkoholen: ditertiäre Glycole, die Pinakone (I, 290, 319). Reducirt man das Diacetylptan, so entsteht neben einem aliphatischen disecundären Glycol ein ditertiäres Glycol, ein cyclisches Pinakon:



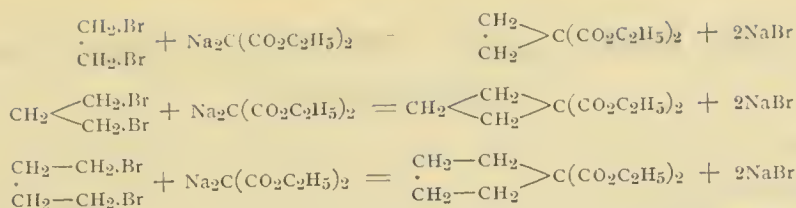
3) Intramolekulare Acetessigestercondensation. Lässt man Natrium auf Adipinsäureester einwirken, so erfolgt unter intramolekularer, der Acetessigesterbildung entsprechender Condensation die Entstehung eines cyclischen  $\beta$ -Ketoncarbonsäureesters (I, 445):



Oxalessigestercondensation: Aus Oxalester und Glutarsäureester mit Natriumaethylat entsteht Diketopentamethylendicarbonsäureester:

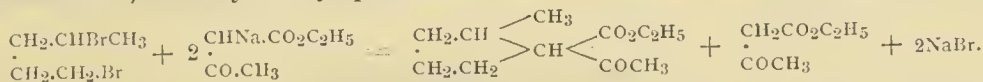


4) Malonsäureestersynthesen und Acetessigestersynthesen: Bei der Einwirkung von Alkylenbromiden auf Dinatriummalonsäureester entstehen Cycloparaffindicarbonsäureester (W. H. Perkin jun.):

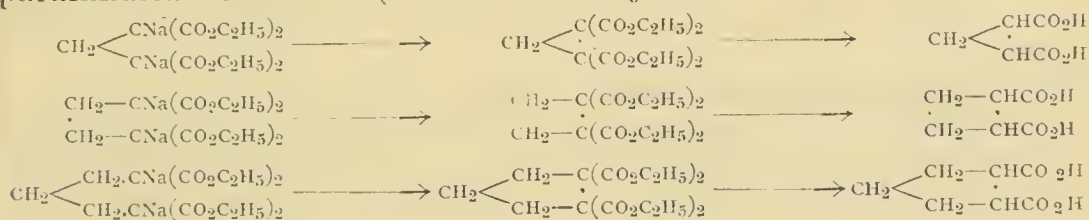


Durch Einführung der Bromadditionsproducte von Olefinmono- und Olefindicarbonsäureestern an Stelle von Alkylenbromiden ist diese Reaction zur Darstellung zahlreicher Trimethylen derivative verwendet worden.

Lässt man auf 1,4-Dibrom-n-pentan Natriumacetessigester einwirken, so entsteht 1,2-Methylacetyl-pentamethylencarbonsäureester (B. 21, 742):

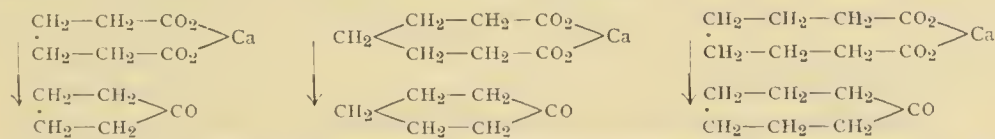


5) Aus den Dinatriumverbindungen der Alkylendimalonsäureester, dem Dinatriummethylen-, Dinatriumaethylendimalonsäureester u. a. m., nimmt Jod oder Brom das Natrium unter Ringschliessung heraus (I, 512), wie Jod den Natriumacetessigester in Diacetbernsteinsäureester, den Mononatriummalonsäureester in Dimalonsäureester umwandelt. Aus den so gewonnenen Cycloparaffintetracarbonsäuren entstehen durch Abspaltung von 2 CO<sub>2</sub> Cycloparaffindicarbonsäuren (W. H. Perkin jun.):

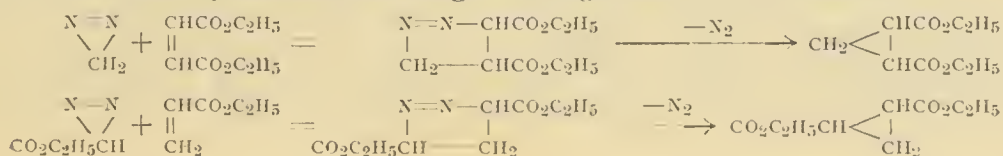


Ebenso verhält sich die Dinatriumverbindung des Diacetyl adipinsäureesters (I, 509) gegen Jod.

6) Cyclische Ketonbildung. Wie die Calciumsalze der Paraffinmonocarbonsäuren bei der Destillation für sich offene Ketone liefern, so entstehen aus den Calciumsalzen einiger höherer normalen Paraffindicarbonsäuren bei der trockenen Destillation cyclische Ketone (J. Wislicenus) (I, 445):



7) Aliphatische Diazoverbindungen, wie Diazomethan (B. 27, 1888) und Diazoessigester (I, 361, 448), addiren sich an Olefinmono- und -dicarbonsäureester unter Bildung cyclischer Azoverbindungen oder Pyrazolinverbindungen, die leicht unter Abspaltung von Stickstoff in Trimethylenabkömmlinge übergehen (E. Buchner):



## I. Tri-, tetra-, penta- und heptacarbocyclische Verbindungen.

Hauptsächlich werden in diesem Kapitel die Cycloparaffine der genannten Kohlenstoffatomzahl und ihre Abkömmlinge abgehandelt, die sich von den mit ihnen isomeren Olefinen und deren Abkömmlingen unterscheiden durch die weit geringere meist gänzlich fehlende Fähigkeit, Halogene und Halogenwasserstoffsäuren zu addiren und durch ihre Beständigkeit gegen Kaliumpermanganatlösung (B. 23, 704).

### A. Trimethylengruppe.

**Trimethylen** [*Cyclopropan*]  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$  ist ein leicht verdichtbares Gas. Es entsteht aus Trimethylenbromid (I, 102, 134) mit Natrium (Freund 1882), oder mit Alkohol und Zinkstaub (B. 20, R. 706). Es verbindet sich noch mit Brom und mit Jodwasserstoff, aber schwieriger als Propylen  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ . Durch  $\text{MnO}_4\text{K}$ -Lösung wird Trimethylen nicht oxydirt (B. 21, 1282). Methyltrimethylen, Sdep.  $4^\circ$  (B. 28, 22). Monochlortrimethylen, Sdep.  $43^\circ$  (B. 24, R. 637). Dichlortrimethylen, Sdep.  $74^\circ$  (B. 25, 1954).

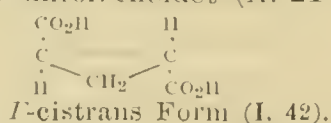
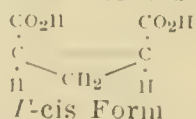
Acetyltrimethylen  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{CH}.\text{COCH}_3$ , Sdep.  $113^\circ$ , s. Acetyltrimethylen-carbonsäure (S. 7).

**Trimethylen-carbonsäuren** (A. 284, 197) entstehen nach den allgemeinen Methoden der Ringbildung 4), 5) und nach der nur zu Trimethylen-abkömmlingen führenden Methode 7) (S. 5). Aus denjenigen Trimethylenpolycarbonsäuren, welche 2 Carboxyle mit einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, entstehen durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung die Carboxyl-ärmeren Carbonsäuren. Merkwürdige Isomerieerscheinungen führt man auf die Stellung der Carboxyle auf derselben oder verschiedenen Seiten der Trimethylenringebene zurück, ähnlich wie die Isomerie der Trithioaldehyde (I, 200).

**Trimethylen-carbonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_5.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $18^\circ$ , Sdep.  $183^\circ$ , isomer mit Crotonsäure, entsteht neben Butyrolacton (I, 340) durch Erhitzen aus

**Trimethylen-1,1-dicarbonsäure** (*Vinaconsre*)  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $140^\circ$  (s. Methode 4) S. 4). Uebergang in Butyrolacton-carbonsäure (I, 473). Mit  $\text{BrH}$  geht sie in Bromäthylmalonsäure  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2.\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  über, sie addirt auch Brom (B. 18, 3314), aber durch  $\text{NO}_3\text{H}$ ,  $\text{MnO}_4\text{K}$ , wie durch nascirenden Wasserstoff wird sie nicht verändert (B. 23, 704; 28, 8).

**Trimethylen-1,2-dicarbonsäure** ist in 2 isomeren Modificationen bekannt, die man als cis- und cistrans-Form (I, 200) unterscheidet (A. 245, 128):



cis-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure, Schmp.  $139^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $59^\circ$ , entsteht aus Trimethyl-1,2-tri- und 1,2-tetracarbonsäure durch Erhitzen. cistrans-Trimethylen-1,2-dicarbonsäure, Schmp.  $175^\circ$ . Ihr Methyl-ester, Sdep. etwa  $210^\circ$ , entsteht aus Acryldiazoessigester nach Bildungsweise 7) S. 5 neben Glutaconsäureester und aus Fumarsäureester mit Diazomethan (B. 27, 1888).



**Trimethylen-1,2-tricarbonsäure**  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ , schmilzt bei  $187^\circ$  unter Zersetzung. Ihr Aethylester, Sdep.  $276^\circ$ , entsteht aus  $\alpha\beta$ -Dibrompropionsäureester nach Bildungsweise 4) S. 4 (B. 17, 1187) und aus  $\alpha$ -Bromacrylsäureester (B. 20, R. 140, 258).

**Sym. Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure**  $\text{CO}_2\text{HCH} \begin{smallmatrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ , cis-Form Schmp.  $150-153^\circ$ , eistrans-Form Schmp.  $220^\circ$ . Anhydrid, Schmp.  $187^\circ$ , Sdep.  $265^\circ$ . Die cis-Säure entsteht aus der 1,2,3-Tetracarbonsäure (B. 17, 1652), die eistrans-Säure aus Fumarsäurediazoessigester (B. 23, 2583). Alkyltrimethylen-tricarbonsäuren s. B. 27, 868.

**Trimethylen-1,2-tetracarbonsäure**  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2 \end{smallmatrix}$  geht bei  $200^\circ$  in das Anhydrid der cis-1,2-Dicarbonsäure über. Ihr Aethylester, Schmp.  $43^\circ$ , Sdep.  $187^\circ$  (12 mm), entsteht nach Bildungsweise 5) S. 5 (B. 23, R. 241).

**Trimethylen-1,2,3-tetracarbonsäure**  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CHCO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  geht bei  $95-100^\circ$  in cis-1,2,3-Tricarbonsäure über. Ihr Aethylester, Sdep.  $246^\circ$ , entsteht aus Dibrombernsteinsäureester nach Bildungsweise 4) S. 4. cis-1,2-trans-1,3-Säure zersetzt sich bei  $196-198^\circ$ .

**Trimethylen-ketoncarbonsäuren.** Von dem nicht bekannten Keto- oder Oxotrimethylen  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  leitet sich vielleicht die Tetrinsäure  $\text{CO}_2\text{H} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  (I, 373) ab.

**Acetyltrimethylen-carbonsäure**  $\text{CO}_2\text{H} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3\text{CO} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  zerfällt bei  $200^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Acetyltrimethylen (S. 6). Der Aethylester, Sdep.  $195^\circ$ , entsteht aus Aethylenbromid und Natriumacetessigester (B. 17, 1440) neben Diacetyl-adipinsäureester (I, 509).

**Methyleyclopropendicarbonsäure**  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \\ \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $200^\circ$ , s. B. 26, 750.

## B. Tetramethylengruppe.

Zur Gewinnung der Tetramethylenverbindungen fanden die Ringschliessungsmethoden 1), 4) und 5) Verwendung.

**Methyltetramethylen**  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CHCH}_3 \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ , Sdep.  $39-42^\circ$ , nach Methode 1) S. 4.

**Tetramethylen-methylamin**  $\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2$ , Sdep.  $83^\circ$ , aus dem Nitril der Tetramethylen-carbonsäure (s. n.) durch Reduction.

**Tetramethylen-methylcarbinol**  $\text{C}_4\text{H}_7\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , Sdep.  $144^\circ$ , aus dem entsprechenden Keton.

**Tetramethylen-diaethylglycol**  $[\text{C}_4\text{H}_7\text{C}(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5]_2$ , Schmp.  $95^\circ$ , aus dem Tetramethylenaethylketon durch Reduction.

**Tetramethylen-methyl- und -aethylketon**, Sdep.  $135^\circ$  und  $145^\circ$ , aus dem Carbonsäurechlorid mit Zinkalkylen (B. 25, R. 371). **Ditetramethylenketon**  $(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{CO}$ , Sdep.  $205^\circ$ , aus dem Kalksalz der Carbonsäure.

**Tetramethylen-carbonsäure**  $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2\text{H}$ , Sdep.  $194^\circ$ , riecht fettsäureähnlich und entsteht aus der 1-Dicarbonsäure. Aethylester Sdep.  $160^\circ$ ; Chlorid Sdep.  $142^\circ$ ; Anhydrid Sdep.  $160^\circ$ ; Amid Schmp.  $130^\circ$ ; Nitril Sdep.  $150^\circ$  (B. 21, 2692).

**Tetramethylen-1-dicarbonsäure** schmilzt bei  $155^\circ$ , wobei sie in die Monocarbonsäure übergeht. Ihr Aethylester, Sdep.  $224^\circ$ , entsteht nach Methode 4) S. 4.



cis-Tetramethylen-1,2-dicarbonsäure, Schmp.  $137^{\circ}$ , entsteht aus der Tetracarbonsäure. Anhydrid Schmp.  $77^{\circ}$ , Sdep.  $271^{\circ}$  (B. 26, 2243). Durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $190^{\circ}$  entsteht die trans-Säure vom Schmp.  $131^{\circ}$  (B. 27, R. 734).

Tetramethylen-1,3-dicarbonsäure s. A. 256, 198.

Diacetyltetramethylenedicarbonsäureester entsteht nach Methode 5) S. 5 (B. 19, 2048).

Tetramethylen-1,2-tetracarbonsäure schmilzt bei  $145\text{--}150^{\circ}$ , wobei sie in die cis-1,2-Dicarbonsäure übergeht. Ihr Ester entsteht nach Methode 5) S. 5.

### C. Pentacarbocyclische Verbindungen.

Die Zahl der bekannten pentacarbocyclischen Verbindungen ist weit grösser als die der tri- und tetracarbocyclischen Verbindungen, sie leiten sich theils vom Cyclopentan oder Pentamethylen, theils vom Cyclopenten ab. Cyclopentan und Abkömmlinge desselben hat man nicht nur nach den ringsynthetischen Methoden 1), 3), 4), 5) und 6) S. 4 u. 5 erhalten, sondern auch aus hexacarbocyclischen Ringorthodiketonen durch intramolekulare Atomverschiebung, wie Benzilsäure aus Benzil (I, 46), s. u. Chlordiketopentamethylen. Wir werden der letzteren Reaction bei dem Abbau aromatischer Substanzen (S. 28, 29) wieder begegnen. Ferner sind aus dem Hexaoxybenzol merkwürdige Pentamethylenabkömmlinge erhalten worden: die Krokonsäure und die Leukonsäure, die später bei dem Hexaoxybenzol abgehandelt werden.

Der Campher, der sich leicht in aromatische Substanzen umwandeln lässt und wahrscheinlich als Abkömmling des noch un-

bekannten Kohlenwasserstoffs  $\begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2 \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2 \diagup \end{array}$  zu betrachten ist, liefert

bei verschiedenen Reactionen Pentamethylen-derivate, z. B. das Campherphoron und die Camphersäure. Der Campher und seine cyclischen Umwandlungsproducte werden erst im Anschluss an die Terpene bei den hydroaromatischen Verbindungen nach den Benzol-derivaten abgehandelt.

**1. Kohlenwasserstoffe.** Pentamethylen, *R-Penten*, [*Cyclo-Pentan*]  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \diagup \text{CH}_2 \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep.  $50^{\circ}$ , aus Pentamethylenjodür durch Reduction. Methylpentamethylen, Sdep.  $70^{\circ}$ , aus 1,5-Dibrom-n-hexan. [1,2-Methyläthylcyclopentan], Sdep.  $124^{\circ}$ .

[Cyclopenten]  $\begin{array}{c} \text{CH} \diagup \text{CH}_2 \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep.  $45^{\circ}$ , aus Pentamethylenjodür mit Kali (A. 275, 331), [Perchlorcyclopenten]  $\text{C}_5\text{Cl}_8$ , Schmp.  $41^{\circ}$ , Sdep.  $283^{\circ}$ , aus [Perchlor-ketocyclopentenon] mit  $\text{PCl}_5$  (B. 23, 2214). [Methylcyclopenten]  $\begin{array}{c} \text{CH} \diagup \text{CH}_2 \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$ , Sdep.  $70^{\circ}$ , aus [3-Methylcyclopentanol] mit  $\text{ZnCl}_2$  (B. 26, 775), liefert bei der Oxydation  $\alpha$ -Methylglutarsäure (I, 444).

**2. Alkohole.** [Cyclopentanol]  $C_5H_9.OH$ , Sdep.  $139^0$ . Bromür Sdep.  $137^0$ ; Jodür Sdep.  $164^0$ ; Amin Sdep.  $107^0$  (A. **275**, 322). [3-Methylcyclopentanol]  $HOCH<\begin{smallmatrix} CH_2-CHCH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}$ , Sdep.  $49^0$  (12 mm). Amin Sdep.  $42^0$  (12 mm) (B. **25**, 3519; **26**, 775). Beide Alkohole wurden durch Reduction der entsprechenden Ketone erhalten. [2-Methylcyclopentanol]  $HO.CH<\begin{smallmatrix} CH(CH_3).CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}$ , Sdep.  $148^0$ , aus [Methylcyclopentenon] (s. u.).

**3. Ketone.** Die aus adipinsäurem und  $\beta$ -methyladipinsäurem Calcium (I, 445) nach Methode 6) S. 5 erhaltenen cyclischen Ketone bildeten das Ausgangsmaterial für die Bereitung der entsprechenden Alkohole, aus denen alsdann die gesättigten und ungesättigten pentacarbo-cyclischen Kohlenwasserstoffe erhalten wurden. Adipinketon [Cyclopentanon], Ketopentamethylen  $co<\begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}$ , Sdep.  $130^0$ , findet sich in den Holzölen und entsteht auch aus 2-Ketopentamethylencarbonsäureester (S. 10) beim Verseifen. Es riecht pfeffermünzähnlich und liefert bei der Oxydation n-Glutar-säure (I, 443). Oxim Schmp.  $120^0$  (A. **275**, 312). [3-Methylcyclopentanon]  $co<\begin{smallmatrix} CH_2-CHCH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}$ , Sdep.  $142^0$  (B. **25**, 3517), riecht wie Campherphoron (s. d.), das ebenso wie das Tanacetophoron zu den [Cyclopentanonen] gehört. Die beiden zuletzt genannten Phorone werden im Anschluss an den Campher abgehandelt.

1,2-Acetylmethyl-pentamethylen  $CH_3CO.CH<\begin{smallmatrix} CH(CH_3)-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}$ , Sdep.  $170^0$ , aus der entsprechenden Carbonsäure (s. u.).

[Methylcyclopentenon]  $CH_3.C<\begin{smallmatrix} CO.CH_2 \\ CH.CH_2 \end{smallmatrix}$ , Sdep.  $157^0$ , findet sich im Holzöl. Oxim Schmp.  $128^0$  (B. **27**, 1538). Hexachlorketo-R-penten  $\begin{smallmatrix} CCl_2.CCl_2 \\ CCl=CCl \end{smallmatrix}>co$ , Schmp.  $31^0$ , Sdep.  $156^0$  (80 mm) und  $\begin{smallmatrix} CCl.CCl_2 \\ CCl.CCl_2 \end{smallmatrix}>co$ , Schmp.  $92^0$ , Sdep.  $148^0$  (75 mm), entstehen durch Oxydation mit  $CrO_3$  aus den entsprechenden  $\alpha$ -Oxysäuren, die aus o-Amidophenol und Brenzcatechin erhalten werden (S. 28) (B. **24**, 926; **25**, 2697).

Auf ähnliche Weise wie die gechlorten Keto-R-pentenone wurde Mono-, Di-, Trichlor-o-diketopentamethylen von dem Phenol und der Chloranilsäure ausgehend erhalten. Mit  $H_2S$  geht das Monochlordiketon in  $\alpha$ -Thiophen-aldehyd (s. d.), mit Ammoniak in Chlorpyridin über (B. **22**, 2827). Aus chloranilsäurem Kalium mit Chlor oder Brom und Wasser entsteht Trichlortriketo-pentamethylen  $\begin{smallmatrix} CO.CCl_2 \\ CO.CHCl \end{smallmatrix}>co$ , Schmp.  $125^0$  (B. **25**, 848). Vom Resorcin ausgehend wurde das Tetrachlordiketo-R-penten  $\begin{smallmatrix} CCl-CO \\ CCl-CO \end{smallmatrix}>CCl_2$ , Schmp.  $75^0$ , Sdep.  $148^0$  (27 mm), gewonnen (S. 28) (B. **24**, 916; **25**, 2225).

Pentaketopentamethylen ist die Leukonsäure (S. 8), die durch Oxydation aus Krokonsäure entsteht.

**4. Carbonsäuren.** [Cyclopentancarbonsäure]  $\begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix}>CHCO_2H$ , Sdep.  $214^0$ , riecht unangenehm schweissartig, sie wurde aus der  $\alpha$ -Oxysäure erhalten (A. **275**, 337). [2-Methylcyclopentancarbonsäure]  $\begin{smallmatrix} CH_2.CH(CH_3) \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix}>CHCO_2H$ , Sdep.  $219^0$ , entsteht aus der  $\alpha$ -Acetylverbindung (S. 10) mit Alkalilauge. Beide Monocarbonsäuren bilden sich auch aus den entsprechenden 1-Dicarbonsäuren: [Cyclopentan-1-dicarbonsäure]  $\begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix}>C(CO_2H)_2$ , Schmp.  $177^0$  und [2-Methylcyclopentan-1-dicarbonsäure], Schmp.  $174^0$ , deren Ester nach Methode 4)

S. 4 dargestellt wurden (B. 26, 2246; 27, 1228). Die [Cyclopentan-1,2-dicarbonsäure] ist in 2 Modificationen bekannt, von denen die cis-Form ein Anhydrid bildet, sie entsteht aus der nach Methode 5) S. 5 erhaltenen [Cyclopentan-1,2-tetracarbonsäure] beim Erhitzen (B. 18, 3246).

Camphersäure, wahrscheinlich 2-Dimethylcyclopentanon-1,3-dicarbonsäure, wird bei dem Campher (s. d.) abgehandelt.

### 5. Alkoholcarbonsäuren.

[ $\alpha$ -Oxycyclopentancarbonsäure]  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$ , Schmp. 103°, aus [Cyclopentanon], CNH und Salzsäure (A. 275, 333), liefert durch Reduction die Pentamethylen-carbonsäure. [Hexachlor- $\alpha$ -oxycyclopentencarbonsäure]  $\begin{array}{c} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl} \quad \text{CCl} \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$  entsteht aus dem gechlorten Cyclohexen-o-diketon mit Natriumcarbonat oder Natriumacetat. Durch Erhitzen wandelt sie sich in eine isomere Säure um (B. 23, 824). Beide Säuren liefern mit Wasser gekocht *Perchlorindon*  $\begin{array}{c} \text{CCl}-\text{CCl}-\text{C}-\text{CO} \\ | \quad \quad | \\ \text{CCl}=\text{CCl}-\text{C}-\text{CCl} \end{array} > \text{CCl}$  (A. 272, 243). Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure  $\begin{array}{c} \text{C}(\text{OH})-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl} \quad \text{CH}_2 \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{array}$  entsteht durch Einwirkung von Chlor auf eine alkalische Phenollösung (B. 22, 2827).

### 6. Ketoncarbonsäuren.

2-Ketopentamethylen-carbonsäureester  $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{CH} \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{array} > \text{CO} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ , aus Adipinsäure-ester nach Methode 5) S. 5, beim Verseifen giebt er Ketopentamethylen. 1,2-Methylacetyl-pentamethylen-carbonsäureester  $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{array} > \text{C} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}.\text{CH}_3 \end{array}$ , nach Methode 4) S. 4 aus 1,2-Dibrom-n-pentan erhalten (B. 21, 742). Sym. Ketopentamethylen-carbonsäure  $\text{CO} < \begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{CHCO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2.\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$ , Schmp. 189°, aus Aconitsäureester und Natriummalonsäureester (B. 26, 373). [Cyclopentan-2,3-dion-1,4-dicarbonsäureester]  $\text{CH}_2 < \begin{array}{c} \text{CH}.\text{CO} \\ \text{CH}.\text{CO} \end{array} \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$  entsteht nach Methode 3) S. 4 aus n-Glutar-säureester und Oxalester (B. 27, 1353).

## D. Heptacarbocyclische Verbindungen.

Die wichtigsten heptacarbocyclischen Verbindungen sind vom Suberon ausgehend erhalten worden. Der leichte Uebergang des Siebener- in den Sechsering spricht dafür, dass bei dem Siebener-ring die Grenze der Ringbildung für Kohlenstoffatome erreicht ist; vgl. übrigens A. 275, 363.

**Suberan, Heptamethylen** [Cycloheptan]  $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2.\text{CH}_2 \end{array} > \text{CH}_2$ , Sdep. 117°, entsteht durch Reduction von Suberyljodid. Durch Brom und Aluminiumbromid wird das Suberan in Pentabromtoluol (s. d.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in [Methylcyclohexan] oder Hexahydrotoluol übergeführt (B. 27, R. 47). Suberylen [Cyclohepten], Sdep. 114°, aus Suberyljodid mit Kalilauge.

Suberylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_{12}.\text{CHOH}$ , Sdep. 184°, entsteht aus Suberon durch Reduction. Chlorid Sdep. 174°; Amin Sdep. 169° (B. 26, R. 813).

**Suberon** [Cycloheptanon]  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} > \text{CO}$ , Sdep. 180°, riecht



pfeffermünzartig. Es entsteht durch Destillation von suberinsäurem Calcium (I, 446). Bei der Oxydation geht es in Pimelinsäure (I, 445) über. Sein Oxim schmilzt bei 23° und siedet bei 230°.

**Suberancarbonsäure**  $C_7H_{13}CO_2H$ , eine farblose Flüssigkeit, wurde durch Reduction der Suberensäure  $C_7H_{11}CO_2H$ , Schmp. 53°, mit Natriumamalgam erhalten. Letztere entsteht aus der flüssigen Chlorsuberonsäure mit alkoholischem Kali.

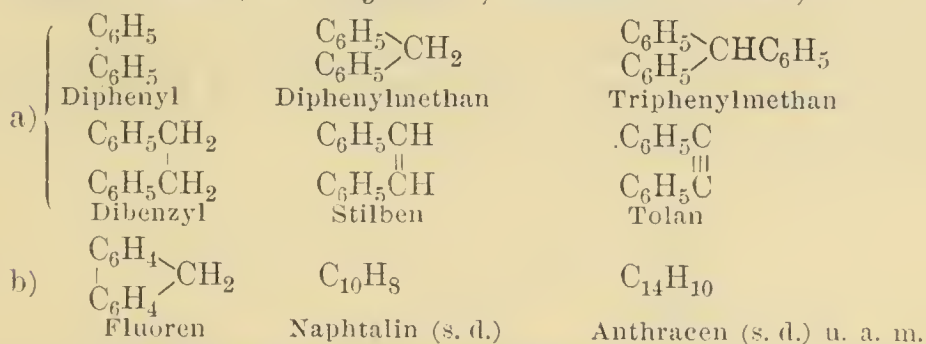
**Oxysuberansäure, Suberylglycolsäure**  $C_7H_{12}(OH)CO_2H + \frac{1}{2}H_2O$  schmilzt wasserfrei bei 89°. Sie entsteht aus Suberon mit Blausäure und Salzsäure. Mit conc. Salzsäure geht sie in Chlorsuberonsäure über (A. 211,

117). **1,2-Dimethyl-1,2-dihydroxyheptamethylen**  $CH_2 \begin{matrix} \swarrow CH_2-CH_2-\dot{C}(OH) & CH_3 \\ \searrow CH_2-CH_2-\dot{C}(OH) & CH_3 \end{matrix}$  aus Diacetylpentan (I, 319) nach Methode 2) S. 4.

## II. Hexacarboeyclische Verbindungen.

Die Chemie der hexacarboeyclischen Verbindungen ist unvergleichlich viel grossartiger und reicher entwickelt, als die Chemie der in dem vorhergehenden Abschnitt behandelten Ringsysteme. Wir theilen die hexacarboeyclischen Verbindungen in drei Klassen:

- A. **Die einkernigen aromatischen Substanzen oder Benzolderivate.**
- B. **Die einkernigen hydroaromatischen Substanzen.** Dieses Kapitel enthält die Terpengruppe und im Anschluss an diese die Camphergruppe.
- D. **Die mehrkernigen aromatischen Substanzen.** Die Grundkohlenwasserstoffe dieser Gruppe enthalten a) mehrere Benzolreste untereinander unmittelbar oder durch aliphatische Kohlenwasserstoffreste verbunden, oder aber b) es sind 2 (oder mehr) Kerne so miteinander verbunden, dass ihnen 2 C Atome gemeinsam sind (*Zwillingskerne, condensirte Kerne*):



Auf jeden dieser Kohlenwasserstoffe lassen sich zahlreiche Abkömmlinge aller Art zurückführen, ein Gebiet von unermesslicher Ausdehnung. An manche dieser Körper, vor allem an das Naphtalin und seine Derivate, schliessen sich ebenfalls Hydroverbindungen, die jedoch nicht als vierte Klasse für sich, sondern stets im Anschluss an die nicht hydrierten Abkömmlinge des betreffenden Kohlenwasserstoffs abgehandelt werden.



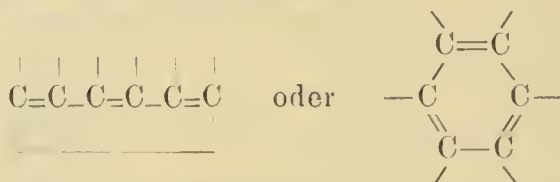
## A. Einkernige aromatische Substanzen oder Benzolderivate.

Als aromatische Verbindungen bezeichnete man Substanzen, welche meist aus aromatischen Ölen und Harzen gewonnen wurden, und die sich im Allgemeinen von den Fettkörpern oder Methanderivaten durch verschiedene Eigenthümlichkeiten, namentlich einen grösseren Kohlenstoffgehalt unterschieden. Die theoretischen Vorstellungen über die Constitution dieser Verbindungen beruhen im Wesentlichen auf der von Kekulé im Jahre 1865 entwickelten Benzoltheorie, welche sich in folgende Sätze zusammenfassen lässt (vgl. Kekulé, Lehrbuch der org. Chemie 2, 493; A. 137, 129):

1) „Alle aromatischen Verbindungen leiten sich von einem aus 6 Atomen Kohlenstoff bestehenden Kerne ab, dessen einfachste Verbindung das Benzol  $C_6H_6$  darstellt. Sie entstehen durch Ersetzung der Wasserstoffatome desselben durch andere Atome oder Atomgruppen (die sog. Seitengruppen), weisen alle, im Unterschiede zu den Methanderivaten, den specif. Benzolcharakter auf und sind als *Derivate* des *Benzols* zu bezeichnen.“

2) „Das Benzol besitzt eine *symmetrische* Constitution. Jedes Kohlenstoffatom ist mit einem H Atom zu einer Carbingruppe CH verbunden. Unterschiede zwischen den einzelnen C oder H Atomen lassen sich (ähnlich wie bei den Polymethylderivaten) nicht nachweisen und sind daher Isomerien unter Derivaten nur bei zwei oder mehreren Seitengruppen möglich“ (s. S. 15).

3) „Die Structur des Benzolkerns ist (bei Annahme der gleichen ein- und zweierwerthigen Bindungsweise wie in den Methanderivaten) eine derartige, dass die 6 C Atome oder CH Gruppen sich abwechselnd ein- und zweierwerthig miteinander binden, so dass eine geschlossene ringförmige Kette von 6 Kohlenstoffatomen entsteht, entsprechend dem Schema:



das auch durch ein gleichseitiges Sechseck ausgedrückt werden kann. Die vierte Affinität der C Atome ist im Benzol  $C_6H_6$  an ein H Atom, in den Benzolderivaten an andere Atomgruppen gebunden.“

### Uebersicht über die Abkömmlinge des Benzols.

Die Abkömmlinge des Benzols kann man durch Ersatz der Wasserstoffatome des Benzols ebenso von dem Benzol ableiten wie

die Fettsubstanzen von dem Methan. Die Benzolabkömmlinge mit kohlenstoffhaltigen Seitenketten kann man aus dem Benzol aufbauen und durch Abspaltung oder Abbau der sog. Seitenketten wieder in Benzol zurückverwandeln. Die Beständigkeit des Benzolkerns zeichnet die Benzolderivate vor den Methanderivaten aus; so hält die Oxydationswirkung am Benzolkern im Allgemeinen an, und ebenso die Reduction, welche schliesslich meist zu Cyclohexanabkömmlingen oder Hexahydrobenzolderivaten führt, ohne dass der Benzolring gespalten wird. Die Reduction verknüpft daher die Benzolderivate mit den Cyclohexanderivaten (S. 2).

Die bei gewöhnlicher Temperatur festen Benzolderivate sind häufig ausgezeichnet durch ihre Krystallisationsfähigkeit, was die experimentelle Arbeit wesentlich erleichtert.

Der Wasserstoff des Benzols kann leicht durch die *Halogene* und die Gruppen *Nitro*  $\text{NO}_2$  und *Sulfo*  $\text{SO}_3\text{H}$  ersetzt werden:

Chlorbenzol . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$ . . . .	$\text{C}_6\text{Cl}_6$
Nitrobenzol . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	
Benzolsulfosäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_3$	

Je nachdem ein, zwei, drei oder mehr Wasserstoffatome des Benzols substituirt sind, unterscheidet man Mono-, Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaderivate des Benzols.

Besonders charakteristisch für die Benzolderivate ist die Bildung von Nitrokörpern bei der directen Einwirkung von Salpetersäure, während die Fettkörper hierbei gewöhnlich oxydirt und zersetzt werden.

Durch Reduction der Nitrokörper entstehen die Amidverbindungen:

Amidobenzol (Anilin)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_3$ .
----------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	---

Als Zwischenproducte der Reduction erscheinen die sog. Azoverbindungen, während bei Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidverbindungen die Diazoverbindungen gebildet werden; beide Körperklassen sind in der Fettreihe nur ausnahmsweise bekannt (I, 170, 360 u. a.).

Ersetzt man im Benzol Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die den Alkoholen vergleichbaren Phenole:

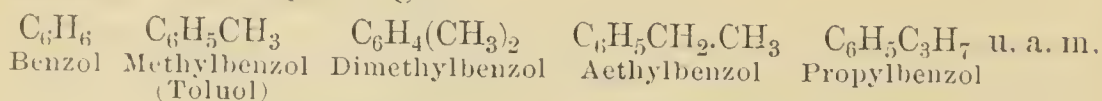
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3$
Phenol (Carbolsäure)	Dioxybenzol	Trioxybenzol.

Aehnlich den tertiären Alkoholen enthalten die Phenole die Gruppe  $\text{C.OH}$  an drei C Affinitäten gebunden (I. 113) und können daher durch Oxydation keine entsprechenden Aldehyde, Ketone oder Säuren bilden.

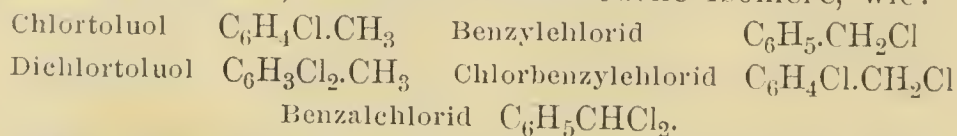
Der Benzolrest schwächt die basischen Eigenschaften der Amidgruppe und verleiht dem Phenolhydroxyl saure Eigenschaften, er besitzt einen *negativeren* Charakter als die Reste aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Durch Eintritt von einwerthigen Paraffin-, Olefin- und Acetylen-

resten leiten sich die sog. homologen Benzolkohlenwasserstoffe ab, gesättigte und ungesättigte:

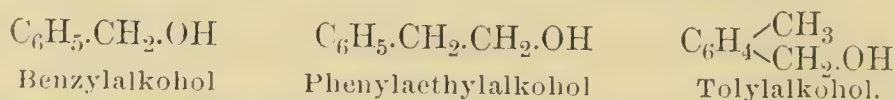


In diesen Kohlenwasserstoffen bewahrt der Benzolrest die spezifischen Eigenschaften des Benzols; sein Wasserstoff kann leicht durch Halogene und die Gruppen  $NO_2$  und  $SO_3H$  ersetzt werden. Dagegen verhalten sich die Seitenketten ganz analog den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe; ihr Wasserstoff kann durch Halogene, nicht aber (bei Einwirkung von Salpetersäure oder Schwefelsäure) durch die Gruppen  $NO_2$  und  $SO_3H$  substituiert werden. Je nachdem die Halogene (oder andere Gruppen) in den Benzolrest oder in die Seitenketten eintreten, entstehen verschiedene Isomere, wie:

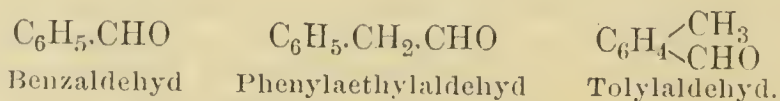


Die im Benzolrest enthaltenen Halogenatome sind sehr fest gebunden und einer doppelten Umsetzung meist nicht fähig, während die Halogenatome in den Seitenketten ganz in derselben Weise reagiren, wie in den Methanderivaten.

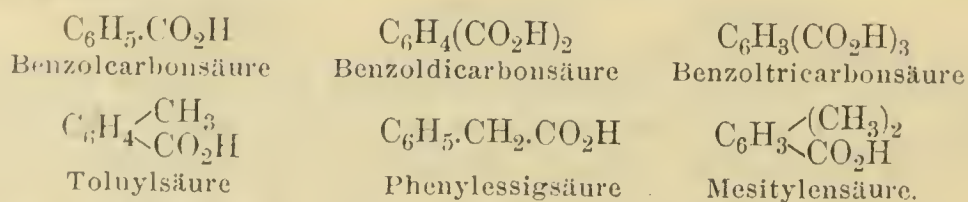
Ersetzt man in den Seitenketten Wasserstoff durch Hydroxyle, so entstehen die wahren Alkohole der Benzolreihe:



von denen die primären durch Oxydation Aldehyde und Säuren bilden:



Die Säuren, in denen  $COOH$  mit dem Benzolkern verbunden ist, können auch durch directe Einführung von Carboxylgruppen in das Benzol oder durch Oxydation der Homologen des Benzols gebildet werden:



In diesen Säuren, wie auch in den Alkoholen und Aldehyden, ist der Wasserstoff des Benzolrestes ebenfalls durch Halogene und die Gruppen  $NO_2$ ,  $SO_3H$ ,  $OH$  u. a. m. ersetzbar.



Bei dieser Auseinandersetzung hat das Benzol die Grundlage gebildet. Die verschiedenen Benzolabkömmlinge mit aliphatischen Seitenketten wurden sämtlich als Benzolsubstitutionsproducte aufgefasst. Es liegt auf der Hand, dass man diese Betrachtungsweise auch umkehren kann. Alsdann erscheinen die Benzolderivate mit einer Seitenkette z. B. als Phenylsubstitutionsproducte der aliphatischen Substanzen, wie dies die folgenden Benennungen zum Ausdruck bringen:

$C_6H_5CH_3$	Phenylmethan	$C_6H_5CH_2CH_2OH$	Phenyläthylalkohol
$C_6H_5CCl_3$	Phenylchloroform	$C_6H_5CH_2CHO$	Phenyläthylaldehyd
$C_6H_5CH_2OH$	Phenylmethylalkohol	$C_6H_5CH_2COOH$	Phenyllessigsäure
$C_6H_5COOH$	Phenylameisensäure	$C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$	Phenylpropionsäure.

### Isomerie der Benzolderivate <sup>1)</sup>.

**Nachweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols.** Wird im Benzol irgend ein Wasserstoffatom durch ein anderes Atom oder eine Atomgruppe ersetzt, so ist jede so entstehende Verbindung nur in je einer Modification erhalten worden; es giebt nur *ein* Chlorbenzol, *ein* Nitrobenzol, *ein* Amidobenzol, *ein* Toluol, *eine* Benzoësäure u. s. w. Die Verbindungen:

$C_6H_5Cl$   $C_6H_5(NO_2)$   $C_6H_5.NH_2$   $C_6H_5.CH_3$   $C_6H_5.CO_2H$  u. s. w. sind nur je in einer Modification bekannt. Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind *gleichwerthig*, wie die vier Wasserstoffatome des Methans (I, 26). Das Benzol besitzt eine *symmetrische Structur*.

Dieser für die Theorie der Benzolderivate wichtige Satz von der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols wurde 1874 von Ladenburg streng bewiesen (B. 7, 1684; 8, 1666). 1) Wandelt man Phenol in Brombenzol und dieses mit Natrium und Kohlensäure in Benzoësäure um, so vertritt die Carboxylgruppe der Benzoësäure dasselbe Wasserstoffatom des Benzols, welches das Hydroxyl im Phenol ersetzt. Man kennt ferner drei Monoxybenzoësäuren, von denen die Metaoxybenzoësäure aus Benzoësäure entsteht, die Ortho- und Paraoxybenzoësäure in Benzoësäure umgewandelt werden können (A. 132, 151, 309). Die drei Oxybenzoësäuren — die Bedeutung der Vorsilben: Ortho-, Meta- und Para- wird weiter unten bei den Diderivaten des Benzols (S. 18) auseinandergesetzt — liefern dasselbe Phenol, welches demnach bei Ersatz von vier verschiedenen Wasserstoffatomen des Benzols durch die Hydroxylgruppe entsteht. Folglich sind vier Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig:

	a	b	c	d	e	f	
$C_6$ (OH)	II	II	II	II	II	II	→ Phenol
$C_6$ Br	II	II	II	II	II	II	↓ Brombenzol
$C_6$ (CO <sub>2</sub> H)	II	II	II	II	II	II	↓ Benzoësäure
$C_6$ (CO <sub>2</sub> II)	OH	II	II	II	II	II	— Orthooxybenzoësäure —
$C_6$ (CO <sub>2</sub> II)	II	OH	II	II	II	II	— Metaoxybenzoësäure —
$C_6$ (CO <sub>2</sub> II)	II	II	OH	II	II	II	— Paraoxybenzoësäure —

2) Zu einem Wasserstoffatom des Benzols sind zwei Wasserstoffatompaaire symmetrisch gelegen, d. h. so, dass der

<sup>1)</sup> Theorie der aromatischen Verbindungen v. A. Ladenburg. 1876.



Ersatz jedes der beiden Wasserstoffatome eines Paares durch dasselbe Atom oder dieselbe Atomgruppe zu demselben Körper führt. Für das eine Paar b und f folgt dieser Satz aus der Bildung derselben Orthoamidobenzoësäure aus zwei verschiedenen Nitrobrombenzoësäuren, welche durch Nitrirung der Metabrombenzoësäure erhalten werden (Hübner und Petermann, A. **149**, 129; **222**, 111; B. **2**, 140):

	a	b	c	d	e	f	
C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	Br	H	H	H	Metabrombenzoësäure
C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	NO <sub>2</sub>	Br	H	H	H	→ v-Metabromorthonitrobenzoësäure <sup>1)</sup>
C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	Br	H	H	NO <sub>2</sub>	→ as-Metabromorthonitrobenzoësäure <sup>1)</sup>
C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	↓ Orthoamidobenzoësäure
C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	↓ Orthoamidobenzoësäure

Daraus folgt  $ab = af$ .

Für das zweite Paar wird der Nachweis durch Darstellung des Metabromtoluols aus zwei Bromverbindungen erbracht (Wroblewsky, A. **192**, 213; A. **234**, 154), in denen das Brom zwei verschiedene Wasserstoffatome ersetzt, die also zu dem von der Methylgruppe des Toluols ersetzten Wasserstoffatom symmetrisch liegen:  $ac = ae$ :

	a	b	c	d	e	f	
C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	NH(COCH <sub>3</sub> )	H	H	
C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	NH(COCH <sub>3</sub> )	H	H	↓
C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	NH <sub>2</sub>	H	H	↓
C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	H	H	H	↓
C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	Br	H	H	H	↓

	a	b	c	d	e	f	
C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	NH(COCH <sub>3</sub> )	NO <sub>2</sub>	H	↓
C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	H	Br	H	NO <sub>2</sub>	H	↓
C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H	↓
C <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Br	H	↓

Durch Oxydation geht dieses Bromtoluol in dieselbe Metabrombenzoësäure über, welche oben als Ausgangskörper zur Bereitung der v- und as-Metabromorthonitrobenzoësäure diente. Daraus folgt, dass das Brom bei dem letzten Beweis zwei andere Wasserstoffatome ersetzt, als vorher die Amidogruppe der Orthoamidobenzoësäure, also im Benzol nicht nur eines, sondern zwei Wasserstoffatompaare vorhanden sind, die einem Wasserstoffatom gegenüber sich in symmetrischer Lage befinden, womit die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols bewiesen ist (vgl. auch Ladenburg B. **10**, 1218).

Für das zweite Paar Wasserstoffatome kann auch der Nachweis symmetrischer Lage im Anschluss an die oben für das erste Wasserstoffatompaar gegebene Darlegung in folgender Weise geführt werden: Die auf zwei Wegen gewonnene Orthoamidobenzoësäure (s. S. 15) kann man in dieselbe Oxybenzoësäure, die Salicylsäure, umwandeln, die beim Nitriren zwei verschiedene Mononitrosalicylsäuren liefert. Durch Erhitzen ihrer Diaethyläther mit Ammoniak kann man beide Aethoxylgruppen durch die Amidogruppen ersetzen und aus den Nitroamidobenzoësäureamiden die freien Nitroamidobenzoësäuren gewinnen, die mit salpetriger Säure und Alkohol in dieselbe Nitrobenzoësäure umgewandelt werden. Da diese aus den zwei verschiedenen Nitrosalicylsäuren erhaltene Nitrobenzoësäure eine Amidobenzoësäure (Meta) giebt, welche verschieden ist von der Amidobenzoësäure, aus der die Salicylsäure gewonnen wurde und eine von der Salicylsäure verschiedene Oxybenzoësäure (Meta) liefert, so sind zwei weitere

<sup>1)</sup> Die Zeichen v- und as- werden weiter unten bei den Triderivaten erörtert.

Wasserstoffatome im Benzol symmetrisch zu dem gelegen, welches durch die  $\text{CO}_2\text{H}$  Gruppe substituirt ist:

	a	b	c	d	e	f			a	b	c	d	e	f	
$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	NH <sub>2</sub>	H	H	H	H	=	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	H	H	H	NH <sub>2</sub>
$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	OH	H	H	H	H	=	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	H	H	H	OH
$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	OH	NO <sub>2</sub>	H	H	H	$\rightarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	OH
$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	H	H	$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>
$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	NO <sub>2</sub>	H	H	H	$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	H	H	NO <sub>2</sub>	H
$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	NH <sub>2</sub>	H	H	H	$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	H	H	NH <sub>2</sub>	H
$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	OH	H	H	H	$\downarrow$	C <sub>6</sub>	CO <sub>2</sub> H	H	H	H	OH	H

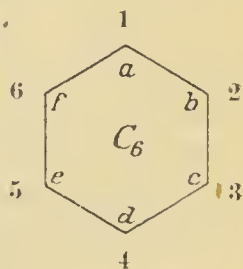
Für die dritte Oxybenzoësäure, die Paraoxybenzoësäure, bleibt demnach nur eine Stellung übrig, die im Benzol nur einmal möglich ist, die sog. Parastellung.

Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind daher gleichwerthig, und da zu einem Wasserstoffatom zwei Paar symmetrisch gelegene Wasserstoffatome im Benzol vorhanden sind, so kann ein Disubstitutionsproduct des Benzols nur in drei isomeren Modificationen auftreten.

**Grundlagen der Ortsbestimmung für die Benzolsubstitutionsproducte.** Die Gleichwerthigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols findet ihren Ausdruck in der Sechseckformel für das Benzol, wobei vorerst die Art der gegenseitigen Bindung der den Benzolring bildenden Kohlenstoffatome dahingestellt bleiben mag.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass von jedem durch Ersetzung zweier Wasserstoffatome im Benzol entstehenden Biderivat  $\text{C}_6\text{H}_4\text{X}_2$  je drei Modificationen existiren können, deren Isomerie durch die relative Stellung der zwei eintretenden Gruppen im Benzol bedingt wird. Diese Art der Isomerie bezeichnet man als Ortsisomerie oder Stellungsisomerie (I, 33).

In der That sind von den meisten Diderivaten je drei Modificationen bekannt, von keinem aber mehr als drei. So giebt es drei



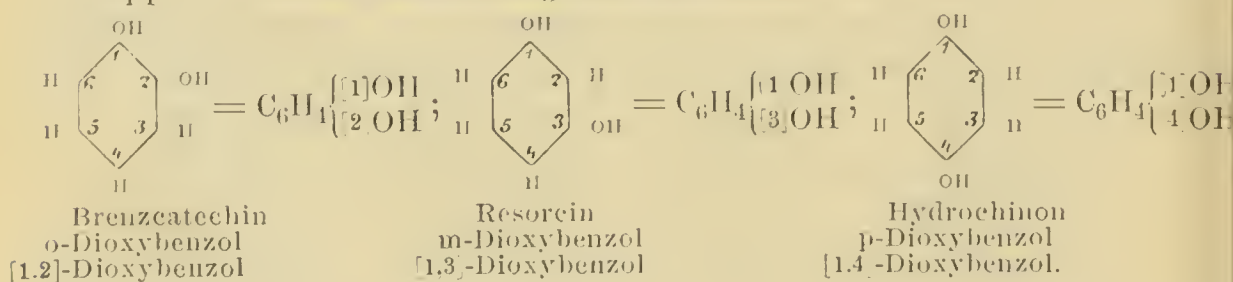
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{Br} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$
Dioxybenzole	Bromnitrobenzole	Diamidobenzole	Nitrophenole
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{OH} \end{smallmatrix}$	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$
Oxybenzoësäuren	Dimethylbenzole	Toluylsäuren	Phtalsäuren u. a. m.

Die drei Modificationen jeder dieser Verbindungen lassen sich in die entsprechenden Modificationen der anderen umwandeln. Hat man daher die relative Stellung der substituierenden Atome oder Atomgruppen der drei Modificationen eines dieser Körper ermittelt, so kennt man sie für alle anderen, die sich durch glatte, ohne intramolekulare Atomverschiebungen verlaufende Re-

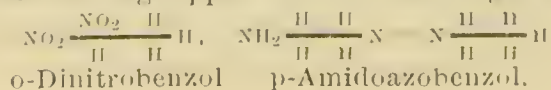
actionen, in die drei Modificationen des ersten Körpers umwandeln lassen. Man hat für verschiedene Disubstitutionsproducte die gegenseitige Lage der substituierenden Gruppen ermitteln können, z. B. für die drei Dibrombenzole, die drei Diamidobenzole, und die drei Phtalsäuren, und so Grundlagen gewonnen, um die andern Disubstitutionsproducte in drei Reihen einzuordnen, die man als: *Ortho*-, *Meta*- und *Parareihe* von einander unterscheidet.

In den *Orthoverbindungen* sind zwei benachbarte Wasserstoffatome des Benzols ersetzt. Bezeichnet man die sechs wasserstoffatome mit Zahlen oder Buchstaben, willkürlich ein beliebiges der sechs gleichwerthigen Atome mit 1 oder a, so sieht man, dass zwei Orthostellungen vorhanden sind: a, b = a, f oder 1, 2 = 1, 6, b (2) und f (6) liegen symmetrisch zu a (1). Die *Metaverbindungen* entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome a, c = a, e oder 1, 3 = 1, 5. Die Stellungen c (3) und e (5) liegen symmetrisch zu a (1). Die *Paraverbindungen* entstehen durch Substitution der Wasserstoffatome a, d oder 1, 4. Während also für die Ortho- und Metastellung je zwei gleichwerthige Oerter 5 und 6, beziehungsweise 3 und 5 vorhanden sind, ist für die Parastellung nur ein einziger Ort 4 zu 1 möglich.

Die gegenseitige Stellung, den Ort der substituierenden Gruppen bezeichnet man bei Diderivaten durch Vorsetzung der Silben Ortho-, Meta-, Para- vor den Namen der Verbindung, abgekürzt o-, m-, p- oder durch Vorsetzung der in eckige Klammern eingeschlossenen Zahlen 1, 2 -, 1, 3 -, 1, 5 - vor die Namen. Die Formeln schreibt man häufig so, dass man den Benzolring durch ein Sechseck ausdrückt, und die damit verbundenen Atome oder Atomgruppen an die 6 Ecken des Sechsecks setzt<sup>1)</sup>. Oder indem man in den gewöhnlichen Formeln zwischen den Benzolrest und die substituierenden Gruppen die Ortsbezeichnung einschleibt, z. B:



<sup>1)</sup> Einfacher und dabei nicht minder übersichtlich ist eine Schreibweise, auf die mich mein verehrter Fachgenosse Herr Dr. Siegfried Pfaff hinwies: das Sechseck wird durch einen wagrechten Strich ersetzt und die sechs Atome oder Atomgruppen in der nachfolgenden Weise vertheilt:





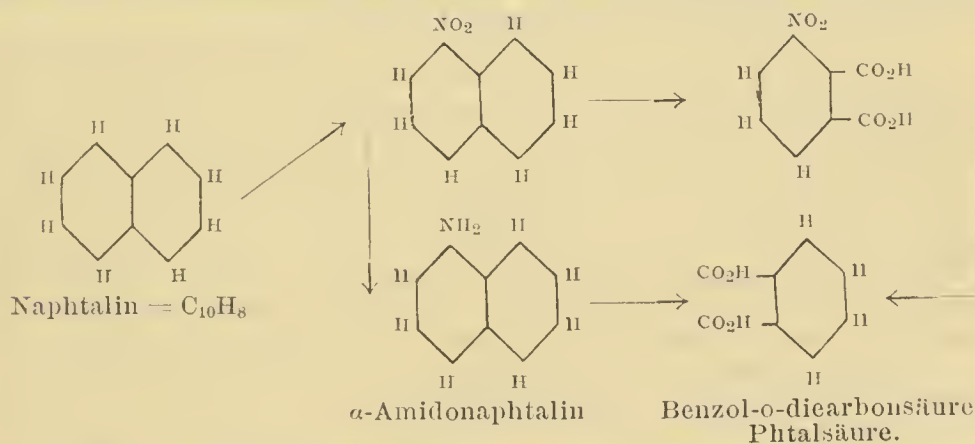
Als Hauptvertreter der drei isomeren Reihen seien noch folgende Körper aufgeführt:

	Ortho, [1,2]	Meta, [1,3]	Para, [1,4]
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$	Salicylsäure	Oxybenzoësäure	Paraoxybenzoësäure.
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$	Orthoxylol	Isoxylol	Paraxylol.
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \diagup \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$	Phtalsäure	Isophtalsäure	Terephtalsäure.

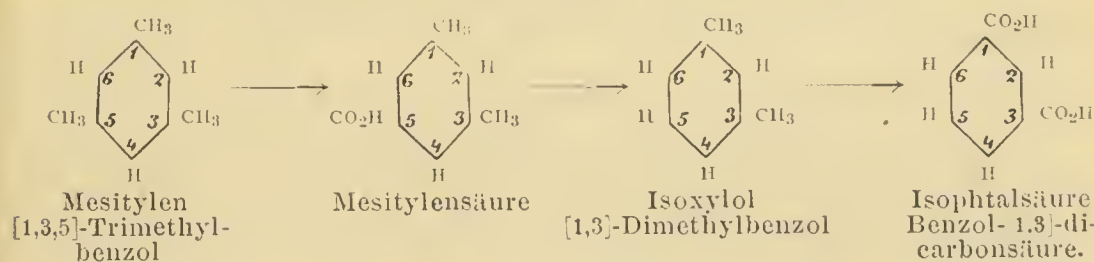
**Ortsbestimmung der Diderivate.** Das Benzolsechseck lässt, wenn man vorläufig von der gegenseitigen Bindung der 6 C Atome absieht, zwei chemisch identische Ortho-, zwei chemisch identische Metaderivate und ein Paraderivat voraussehen. Für die drei Phtalsäuren oder Benzoldicarbonsäuren folgt die Constitution aus folgenden Thatsachen (B. 4, 501):

Die durch Oxydation von Naphtalin erhaltene Phtalsäure ist die [1,2]- oder Orthobenzoldicarbonsäure. Das Naphtalin besteht aus zwei Benzolkernen, denen zwei in Orthostellung zu einander befindliche C Atome gemeinsam sind.

Oxydirt man Nitronaphtalin, so entsteht Nitro-o-phtalsäure, die man in Phtalsäure umwandeln kann; oxydirt man das aus Nitronaphtalin erhaltene Amidonaphtalin, so entsteht o-Phtalsäure, indem durch Oxydation einmal die eine, das andere Mal die andere Seite des Naphtalinmoleküls zerstört wird. Dies beweist einerseits die Constitution des Naphtalins, andererseits die Constitution der Phtalsäure als o-Dicarbonsäure des Benzols:

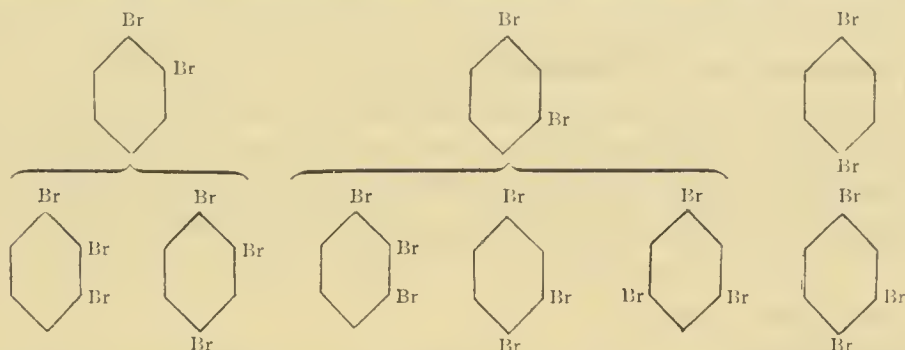


Die sog. Isophtalsäure ist Benzol-m-dicarbonsäure, weil sie aus dem Isoxylol durch Oxydation erhalten werden kann. Das Isoxylol ist m-Dimethylbenzol, wie seine Bildung aus Mesitylensäure, dem ersten Oxydationsproduct des Mesitylens, dem [1,3,5]-Trimethylbenzol, beweist:

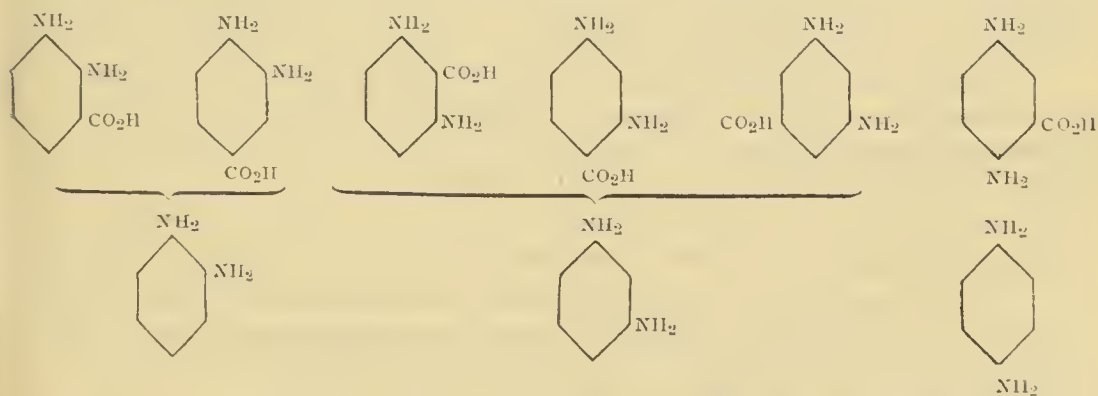




stimmung untereinander und mit dem Ergebniss der vorher abgehandelten Beweisführung. Körner zeigt, dass bei der Umwandlung der drei bekannten Dibrombenzole in Tribrombenzole das erste Dibrombenzol zwei verschiedene Tribrombenzole liefert, das zweite drei verschiedene Tribrombenzole, das dritte dagegen nur ein Tribrombenzol. Vom Sechseckschema für Benzol ausgehend, folgert Körner, dass das erste Dibrombenzol die beiden Bromatome in Ortho-, das zweite in Meta-, das dritte in Parastellung besitzt. Die folgenden Schemata veranschaulichen dies ohne weiteres, die H Atome sind der Uebersichtlichkeit wegen fortgelassen:



Eine Umkehrung dieser Beweisführung, wenn man so sagen darf, liegt in dem von P. Griess experimentell verwirklichten Gedankengang vor. Es giebt 6 isomere Diamidobenzoësäuren, dasjenige Diamidobenzol, welches bei der  $\text{CO}_2$  Abspaltung aus 2 dieser 6 Säuren entsteht, ist die o-Verbindung, dasjenige, welches aus 3 dieser 6 Säuren entsteht, die m-Verbindung, und dasjenige, welches aus der sechsten Säure entsteht, die Paraverbindung:



Ein weiterer Beweis ergibt sich aus den Derivaten der drei isomeren Xylole. Es leiten sich ab:

- vom Metaxylole 3 Nitroxylole, Xylidine und Xylenole,
- vom Orthoxylole 2 Nitroxylole, Xylidine und Xylenole,
- vom Paraxylole 1 Nitroxylole.

Es folgt daraus, dass

- das Meta- oder Isoxylole und die Isophtalsäure die Stellung [1,3],
  - das Orthoxylole und die Phtalsäure die Stellung [1,2],
  - das Paraxylole und die Terephtalsäure die Stellung [1,4]
- besitzen (B. 18, 2687).

Dass in den Orthoverbindungen in der That zwei benachbarte C Atome des Benzolkerns die Seitengruppen festhalten, ergibt sich ferner



aus ihrer Fähigkeit zu einfachen Reactionen, bei welchen durch Vereinigung der Seitenketten carbo- und besonders heterocyclische Condensationsproducte entstehen (vgl. o-Phenylendiamin, o-Amidophenol, o-Amidothiophenol, o-Amidobenzaldehyd, o-Phtalsäure, o-Oxyzimmtsäure u. a. m.). Ferner sprechen auch krystallographische Gründe dafür, dass die Metaverbindungen in der Mitte zwischen den Ortho- und Paraverbindungen stehen (Zeitschr. f. Kryst. 1879, 171; B. 18, R. 148).

Das Sechseckschema des Benzols drückt mithin nicht nur alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate aus, sondern verdeutlicht bis zu einem gewissen Grade auch ihr chemisches und physikalisches Verhalten.

**Isomerie der Polysubstitutionsproducte des Benzols.** Wenn im Benzol drei oder mehr Wasserstoffatome ersetzt sind, so muss man zwei Fälle unterscheiden: die substituierenden Gruppen sind gleich oder ungleich. Im ersteren Falle sind von den Triderivaten, wie  $C_6H_3(CH_3)_3$ , je drei Isomere möglich mit den Stellungen:

[1, 2, 3] [1, 2, 4] und [1, 3, 5].

Man bezeichnet dieselben

als *benachbarte* . . [1, 2, 3] oder v = vicinale,

als *unsymmetrische* [1, 2, 4] oder as = asymmetrische,

als *symmetrische* . [1, 3, 5] oder s = symmetrische Triderivate.

Für die Tetraderivate mit vier gleichen Gruppen  $C_6H_2X_4$  sind, wie für die Diderivate, ebenfalls drei isomere Structurfälle möglich:

[1, 2, 3, 4] [1, 2, 4, 5] und [1, 2, 3, 5]  
v = benachbart s = symmetrisch as = unsymmetrisch.

Bei fünf oder sechs gleichen Gruppen ist nur je eine Modification möglich; es giebt nur ein Pentachlorbenzol  $C_6HCl_5$ , nur ein Hexachlorbenzol  $C_6Cl_6$ .

Sind die substituierenden Gruppen ungleich, so ist die Zahl der möglichen Isomeren weit grösser; man kann dieselben leicht aus dem Sechseckschema ableiten. So entsprechen der Formel der Dinitrobenzoesäure  $C_6H_3(NO_2)_2.CO_2H$  sechs isomere Körper:

[1, 2, 3] [1, 2, 4] [1, 2, 5] [1, 2, 6] [1, 3, 4] [1, 3, 5]

die Carboxylgruppe an Stelle 1 gedacht.

Die Constitution der Polysubstitutionsproducte des Benzols wird aus den genetischen Beziehungen zu Disubstitutionsproducten des Benzols von bekannter Constitution abgeleitet.

### Constitution des Benzolkerns.

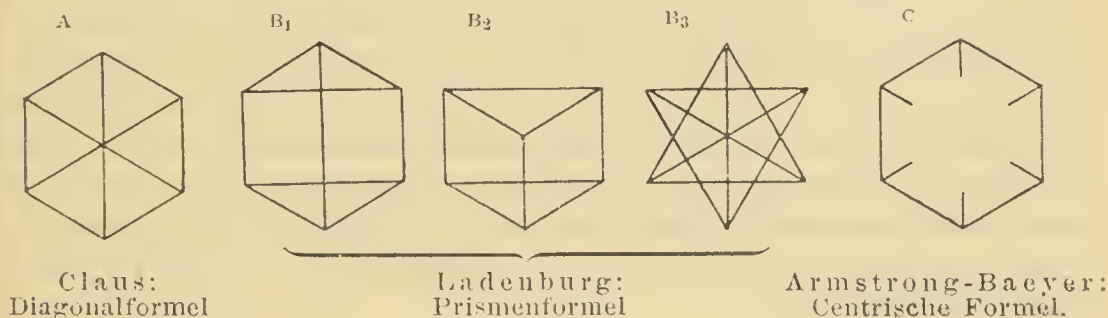
Nach der 1865 von Kekulé aufgestellten Benzolformel sind die 6 Kohlenstoffatome miteinander abwechselnd einfach und doppelt zu einem geschlossenen Ringe verbunden (S. 12). Diese Annahme giebt ein umfassendes Bild des Gesamtverhaltens der Benzolderivate: 1) Sie veranschaulicht die synth. Bildungsweisen der Benzolderivate (s. S. 24), sowie der condensirten Benzole, des Naphtalins, Phenanthrens u. a. m., was auch durch alle neueren Synthesen, wie die des  $\alpha$ -Naphtols aus Phenylisocrotonsäure u. a. m. bestätigt wird. 2) Sie steht im Einklang mit den Spaltungsreactionen des Benzolkerns (S. 27). 3) Sie giebt eine einfache Erklärung da-

für, dass die Orthoderivate, wegen der benachbarten Stellung der zwei Seitengruppen, befähigt sind, Anhydridverbindungen und zahlreiche auf einer Orthocondensation beruhende Derivate zu bilden (s. o.). Besonders deutlich ergibt sich auch aus der Chinolinringbildung die angenommene Benzolformel (Marckwald, A. 280, 1). 4) Die Existenz von 3 zweiwerthigen Bindungen erklärt in einfacher Weise, ohne neue Hypothesen, die Fähigkeit der Benzolderivate Additionsproducte zu bilden (S. 2). Freilich findet die Addition bei den normalen Benzolderivaten meist nicht ebenso leicht statt (vgl. übrigens A. 277, 76), wie bei den Aethylenbindungen der Methankörper; allein auch aliphatische Olefinverbindungen zeigen in dieser Hinsicht ebenfalls gradweise Unterschiede im Additionsvermögen (s. Allylalkohol I, 134). Ueber die Annahme von Parabindungen im Benzol vgl. v. Baeyer, A. 269, 181). 5) Ferner sprechen verschiedene physikalische Eigenschaften dafür, dass in den Benzolkörpern ganz ähnliche Doppelbindungen enthalten sind, wie in den Aethylderivaten. So ergibt das specif. Brechungsvermögen nach Brühl (B. 27, 1065), dass in den Benzolderivaten 3, im Naphtalin aber 5 Aethylenbindungen  $\text{CH}=\text{CH}$  bestehen (I, 59) (vgl. dagegen Nasini, B. 23, R. 276). Auch die specif. Volume der Benzolkörper scheinen für die Existenz von 3 Doppelbindungen zu sprechen (I, 52).

Die Benzolformel von Kekulé giebt aber keinen vollen Ausdruck für die völlige Symmetrie des Benzolkerns; denn nach ihr müssten die Orthoderivate [1,2] und [1,6] verschieden sein (S. 17) und müssten je 4 Diderivate des Benzols existiren — wenn man nicht mit Kekulé Oscillationen der benachbarten Benzolkohlenstoffatome annimmt (A. 162, 86; B. 5, 463; A. 279, 195). Vielleicht findet bei der Bildung eines Orthodiderivats dann eine Verschiebung der doppelten Bindungen statt, wenn die substituierenden Gruppen an zwei einfach miteinander gebundene Ringkohlenstoffatome getreten sind, so dass immer dasjenige Diderivat entsteht, bei welchem die substituierenden Gruppen an zwei doppelt miteinander gebundenen Kohlenstoffatomen stehen. Die leichtere völlige Oxydation der o-Diderivate gegenüber den entsprechenden m- und p-Diderivaten würde damit in Einklang stehen.

Immerhin lässt sich nicht in Abrede stellen, dass in der Voraussage der Existenz zweier statt einer Modification eines Orthodisstitutionsproductes eine Schwäche der Kekulé'schen Benzolformel liegt. Wir geben ihr in diesem Lehrbuch trotzdem den Vorzug vor den anderen Benzolformeln, weil sie eine einheitliche Auffassung der aromatischen und der aliphatischen Verbindungen vermittelt.

Von den von anderen Seiten aufgestellten Benzolformeln möge hier auf die *Diagonalformel* von Claus (A), auf die *Prismenformel* von Ladenburg ( $B_1$ ,  $B_2$ ,  $B_3$ ) und auf die *centrische Formel* von Armstrong und von Baeyer (C) hingewiesen werden:





Nach den Formeln A und B sind im normalen Benzolkern keine Doppelbindungen vorhanden. Das Bestehen der 9 einwerthigen Bindungen sollte durch die spec. Volume der Benzolverbindungen und besonders durch ihre Verbrennungswärme erwiesen werden (Theorie der Bildungswärme von J. Thomsen, B. **13**, 1808; **19**, 2944). Nach den neueren Untersuchungen aber sprechen die spec. Volume vielmehr für die Existenz von 3 Doppelbindungen im Benzolkern, und die aus der Verbrennungswärme abgeleiteten Schlussfolgerungen scheinen nicht unwiderleglich (Brühl, J. pr. Ch. [2] **49**, 201).

Die Prismenformel von Ladenburg trägt „allen statischen Verhältnissen des Benzols Rechnung“ und verdeutlicht die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate. Aber sie verneint alle Doppelbindungen, die in den theilweise reducirten Benzolkernen der Di- und Tetrahydroadditionsproducte erwiesen sind, sie stellt eine räumliche Anordnung der 4 Affinitäten der Kohlenstoffatome des Benzolkerns auf, welche in den Methan-körpern keine Analogie findet, und lässt nach ihrem Urheber „für alle Bildungs- und Zersetzungsweisen der Benzolkörper der Formel von Kekulé den Vorrang“ (B. **23**, 1010).

Die Diagonalformel von A. Claus, mit einem sechsseitigen Benzolring und diagonalen oder centralen Bindungen, verdeutlicht gleich dem Sechseckschema alle Isomerieverhältnisse der Benzolderivate und hat den Vorzug para- und orthoständige Additionen beliebig möglich erscheinen zu lassen, indem sie zugleich in den Di- und Tetrahydrobenzolen doppelte Kohlenstoffbindungen zulässt (B. **20**, 1422; J. pr. Ch. [2] **49**, 505). Aber sie stellt ebenfalls eine analogielose räumliche Anordnung der 4 Kohlenstoffaffinitäten und eine eigenthümliche centrale Valenz von anderer Art als die zwei Ringvalenzen auf.

Die in neuester Zeit von Baeyer aufgestellte *centrische Formel* ist der Diagonalformel äusserlich ähnlich, nimmt aber keine centrischen Bindungen an, sondern lässt den Zustand der vierten Valenzen des Kohlenstoffs unbestimmt und setzt nur fest, dass sie einen centrisch gerichteten Druck ausüben; sie kehrt so zu dem Sechseckschema von Kekulé zurück, das von einer Erklärung der Bindungsweise der vierten Valenzen zunächst Abstand nimmt (B. **23**, 1272; **24**, 2689; A. **269**, 145; B. **24**, R. 728).

Auf stereochemischer Grundlage beruhen einige Constitutionsformeln für das Benzol, so die Oktaëderformel von Thomson (B. **19**, 2944) und besonders das sehr beachtenswerthe Benzolmodell von Sacchse (B. **21**, 2530; Z. f. phys. Ch. **11**, 214; **23**, 2062). Eine Zusammenstellung der Benzolformeln findet sich Ch. Ztg. (1894) **18**, 155.

### Benzolringbildungen.

Die kernsynthetischen Reactionen aliphatischer Substanzen, bei denen Benzolringbildung eintreten, sind nicht besonders zahlreich. Aber sie sind vor allem deshalb wichtig, weil sie die aliphatischen mit den einkernigen aromatischen Verbindungen genetisch verknüpfen; sie sollen daher vor Abhandlung der einzelnen Körperklassen übersichtlich zusammengestellt werden und zwar in der Reihenfolge, in der die Ausgangskörper bei den aliphatischen Substanzen abgehandelt worden sind.



1.  $\text{CH}_4$ , Methan liefert durch eine glühende Röhre geleitet u. a. *Benzol*.

2.  $3\text{CH}\equiv\text{CH}$ , Acetylen polymerisirt sich bei Rothgluth zu *Benzol* (I, 91).

3a.  $3\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$ , Allylen polymerisirt sich mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  zu [1,3,5]-*Trimethylbenzol* oder *Mesitylen* (I, 93.)

3b.  $3\text{CH}_3\cdot\text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{CH}_3$ , Crotonylen polymerisirt sich zu *Hexamethylbenzol*.

4.  $\text{CCl}_4$ , Perchlormethan und  $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ , Perchloraethylen liefern durch eine glühende Röhre geleitet *Perchlorbenzol*; vgl. auch *Perbrombenzol*.

5.  $3\text{CH}\equiv\text{CBr}$ , Monobromacetylen polymerisirt sich zu [1,3,5]-*Tribrombenzol* [I, 107].

6.  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{J}$ , Hexyljodid liefert mit Chlorjod: *Hexachlorbenzol*, mit Brom: *Hexabrombenzol*.

7.  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH}\cdot\text{CHO}$ , Geranial oder Citral liefert mit Kaliumbisulfat [1,4]-*Isopropyltoluol* oder *Cymol* (I, 205).

8a.  $3\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , Aceton giebt mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  [1,3,5]-*Trimethylbenzol* oder *Mesitylen* (I, 211).

8b.  $3\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Methyläthylketon giebt [1,3,5]-*Triaethylbenzol*.

8c.  $3\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Methyl-n-propylketon giebt [1,3,5]-*Tri-n-propylbenzol*.

9.  $6\text{CO}$ , Kohlenoxyd verbindet sich mit Kalium in der Hitze zu *Hexaoxybenzol-Kalium* (I, 232).

10.  $3\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Propiolsäure polymerisirt sich im Sonnenlicht zu [1,3,5]-*Benzoltricarbonsäure* oder *Trimesinsäure* (I, 283).

11.  $3\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{CHOH}$ , Oxymethylenaceton oder Formylaceton condensirt sich leicht zu [1,3,5]-*Triacetylbenzol*  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COCH}_3)_3$  (I, 313).

12a.  $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , Diacetyl condensirt sich mit Alkalien zu p-*Xylochinon* oder [2,5]-*Dimethylechinon*.

12b.  $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Acetylpropionyl giebt *Durochinon* oder *Tetramethylechinon* (I, 316).

13.  $3\text{CH}(\text{OH})=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Oxymethylenessigester oder Formylessigester condensirt sich leicht zu [1,3,5]-*Benzoltricarbonsäure*-oder *Trimesinsäureester* (I, 356).

14a.  $2\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$ , Brenztraubensäure und  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , Acetaldehyd condensiren sich mit Barytwasser erhitzt zu [1,3,5]-*Methylisophtalsäure* oder *Uvitinsäure* (I, 364).

14b.  $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Brenztraubensäure und  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot\text{CHO}$ , Propionaldehyd geben [1,3,5]-*Äthylisophtalsäure*.

15.  $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHNa}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Natriumacetessigester und  $\text{CHCl}_3$ , Chloroform setzen sich miteinander zu *Oxyuvitinsäureester* oder *Oxy-methylisophtalsäureester* um.

16.  $2\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Acetonoxalester condensirt sich zu *Oxytoluylsäureester*.

Ob bei der Bildung von *Mellithsäure* oder *Benzolhexacarbonsäure*  $C_6(CO_2H)_6$  durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit eine Synthese stattfindet, ist zweifelhaft; vielleicht ist diese Reaction als die Umwandlung eines aus 12 Kohlenstoffatomen bestehenden Kohlenstoffmoleküls aufzufassen.

Ueberblickt man die Fettkörper, welche durch kernsynthetische Reactionen in Benzolabkömmlinge verwandelt wurden, so liefern 1. einige gesättigte Verbindung wie Methan (1) und Tetrachlormethan (4) in der Hitze, durch *Pyrocondensation* den Benzolring. Viele Benzolabkömmlinge, wie Benzol und Methylbenzole, einfache Amido- und Oxybenzole zeichnen sich durch eine bemerkenswerthe Beständigkeit gegen hohe Temperaturen aus (s. Steinkohlentheer S. 31).

2. Bei der *Perchlorirung* mancher aliphatischer Verbindungen wurde das Auftreten von Perchlorbenzol beobachtet, besonders leicht geht Hexyljodid (6) in Perchlor- und Perbrombenzol über. 3. Eine grössere Anzahl aliphatischer Acetylenverbindungen, die ein dreifach gebundenes Kohlenstoffatompaar enthalten, liefern unter *Polymerisation* unter Vereinigung von drei gleichartigen Molekülen Benzolabkömmlinge. Am schwierigsten erfolgt die Polymerisation von Acetylen zu Benzol (2). Viel leichter polymerisirt sich Bromacetylen (5). Allylen (3a) und Crotonylen (3b) bedürfen Schwefelsäure, Propiolsäure (10) Sonnenlicht zur *aromatischen Polymerisation*.

Die anderen oben zusammengestellten aliphatischen Verbindungen, welche sich zu aromatischen Substanzen zu condensiren vermögen, *aromatische Condensation* zeigen, enthalten Kohlenstoff und Sauerstoff in doppelter Bindung, viele sind Ketone, oder sie enthalten die Oxymethylengruppe. 4. Auf einer unmittelbaren *Additionsreaction* beruht die Bildung von Hexaoxybenzolkalium aus Kohlenoxyd und Kalium (9). *Hydrolytische Condensationen* sind: 5. die einfache Ringschliessung beim Uebergang von Citral oder Geranial in Cymol (7); 6. die Condensation von Aceton, Methyläthyl- und Methyl-n-propylketon zu [1,3,5]-Trialkylbenzolen (8a, 8b, 8c); 7. die Condensation von Brenztraubensäure und Aldehyden zu [1,3,5]-Alkylisophthalsäuren (14a, 14b). Verwandt mit den Condensationen 6 und 7 sind 8. die Condensationen der Oxymethylenverbindungen (11, 13).

Bei den Condensationen 6, 7, 8 betheiligen sich, wie bei den Polymerisationsreactionen 3 stets drei Moleküle aliphatischer Verbindungen an der Bildung eines Benzolringes und es entstehen [1,3,5]-Trisubstitutionsproducte des Benzols.

9. Zwei aliphatische Moleküle betheiligen sich an der hydrolytischen Condensation von  $\alpha$ -Diketonen wie Diacetyl und Acetylpropionyl zu p-Xylo- und zu Durochinon (12a, 12b); 10. von Acetonoxalsäure zu Oxytoluylsäure (16).

11. An der Condensation von Chloroform und Natriumacetessigester betheiligen sich drei aliphatische Moleküle (15).

An diese Benzolringbildungsreactionen schliessen sich noch verschiedene Reactionen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen, die mit Benzolabkömmlingen in nahen genetischen Beziehungen stehen. Hier sollen die folgenden angeführt werden:

1. Natriummalonsäureester condensirt sich zu Phloroglucin-tricarbonsäureester (I, 432), Natriumacetondicarbonsäureester zu Dioxyphenylessigdicarbonsäureester; beide Condensationsproducte sind wahrscheinlich Hexahydrobenzolabkömmlinge.

2. Bernsteinsäureester condensirt sich mit Natrium zu Succinylbernsteinsäureester (I, 435).

3.  $\alpha$ -Diacetylglutarsäureester geht leicht in 3-Methyl-42-ketohexamethylen über (I, 319). Derartige Condensationen von  $\delta$ -Diketonen sind mehrfach bekannt geworden.

Einige andere Methoden zur Synthese hydroaromatischer Verbindungen wurden S. 4 u. 5 erwähnt.

### Benzolringspaltungen.

Wie schon hervorgehoben wurde, sind die Benzolderivate im Allgemeinen ausgezeichnet durch die Festigkeit des Benzolringes. Um den Benzolring zu spalten, behandelt man daher die geeigneten Benzolderivate mit Reagentien, welche die Doppelbindungen des Kernes theilweise oder ganz lösen. Der Aufspaltung geht demnach stets die Bildung hydroaromatischer Zwischenproducte voraus, die man meist nicht festhalten konnte. Manchmal erhält man Spaltungsproducte, welche im Molekül noch die sechs Kernkohlenstoffatome als offene Kette enthalten, meist Bruchstücke der Aufspaltungsproducte, in einigen Fällen pentacarbocyclische Verbindungen, entstanden aus hexacarbocyclischen  $\alpha$ -Diketonen.

Am leichtesten erwiesen sich Phenole, Amidophenole, Chinone, Oxychinone und Phenolcarbonsäuren der Ringspaltung zugänglich.

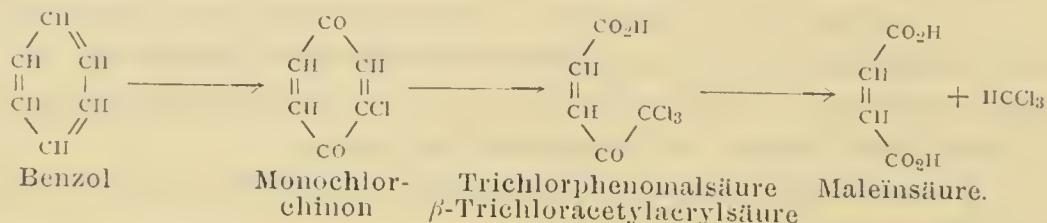
1. **Aufspaltung durch gelinde Oxydation.** Während heftig wirkende Oxydationsmittel den Benzolkern der angeführten aromatischen Substanzen in ein oder zwei Kohlenstoffatome im Molekül enthaltende Verbindungen, wie Kohlendioxyd, Ameisensäure und Oxalsäure umwandeln, gelang es, das Brenzcatechin oder [1,2]-Dioxybenzol  $C_6H_4[1,2](OH)_2$  und die Protocatechusäure oder Dioxybenzoësäure  $CO_2H[1]C_6H_3[3,4](OH)_2$  mit salpetriger Säure zu Dioxyweinsäure (I, 508) zu oxydiren (Kekulé).

Phenol  $C_6H_5OH$  wurde durch verdünnte Kaliumpermanganatlösung in Mesoweinsäure (I, 507) übergeführt (Döbner).



## 2. Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation.

Benzol geht durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Schwefelsäure unter Zwischenbildung von gechlortem Chinon in Trichlorphenomalsäure oder  $\beta$ -Trichloracetylacrylsäure (I, 376) über, die mit Barytwasser in Chloroform und Maleinsäure zerfällt (Kekulé und Strecker):



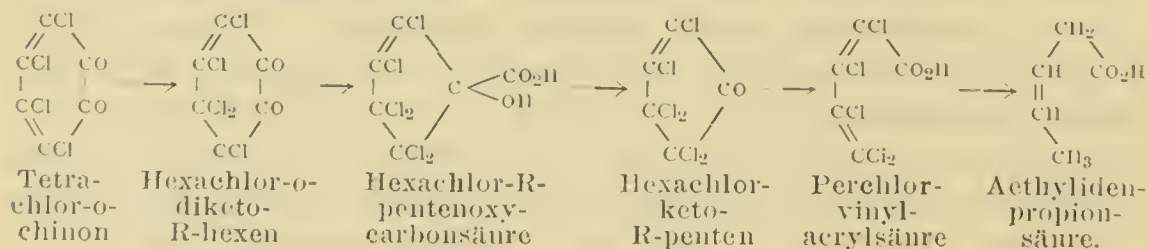
Aus Phenol, Salicylsäure oder Orthooxybenzoesäure  $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{OH}$  und aus Gallussäure  $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_2[2,3,4](\text{OH})_3$  entsteht durch Behandlung mit Kaliumchlorat und Salzsäure die Trichlorbrenztraubensäure oder Iso-trichlorglycerinsäure  $\text{CCl}_3\text{C}(\text{OH})_2\text{CO}_2\text{H}$  (I, 364).

Pikrinsäure oder  $[10\text{H}, 2, 4, 6]$ -Trinitrophenol liefert mit Bleichkalk behandelt Chlorpikrin (I, 380), mit Brom und Kalkmilch Brompikrin (I, 381).

Besonders lehrreich ist die Methode der Benzolkernspaltung, welche Zincke im Laufe der letzten Jahre ausgebildet hat; sie besteht in der Darstellung von gechlorten R-Hexen- und R-Hexylenketonen, aus geeigneten aromatischen Substanzen, und Spaltung der ersteren.

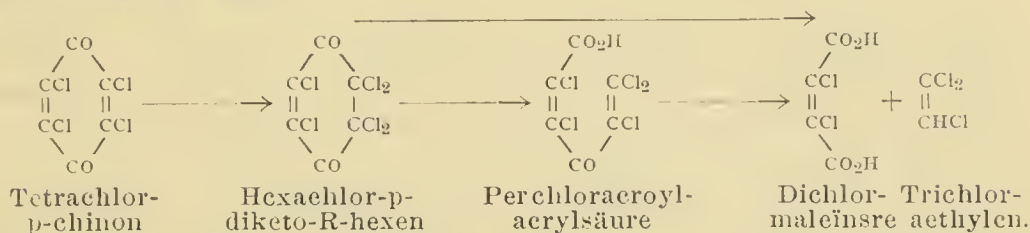
Es sollen im Nachfolgenden vier Beispiele herausgegriffen werden, von denen sich die drei ersten an die drei Dioxybenzole, das vierte an das  $[1,3,5]$ -Trioxybenzol oder Phloroglucin anknüpfen.

1) Mit Chlor behandelt geht Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol zunächst in Tetrachlororthoquinon, dieses in Hexachlor-o-diketo-R-hexen über. Schon beim Erwärmen mit Wasser erleidet die letztere Verbindung eine Umlagerung in Hexachlor-R-pentenoxycarbonsäure, die sich mit Chromsäure zu Hexachlorketo-R-penten oxydiren lässt. Mit Natronlauge spaltet sich das R-Pentenketon in Perchlorvinylacrylsäure, bei deren Reduction Aethylidenpropionsäure entsteht (B. 27, 3364):

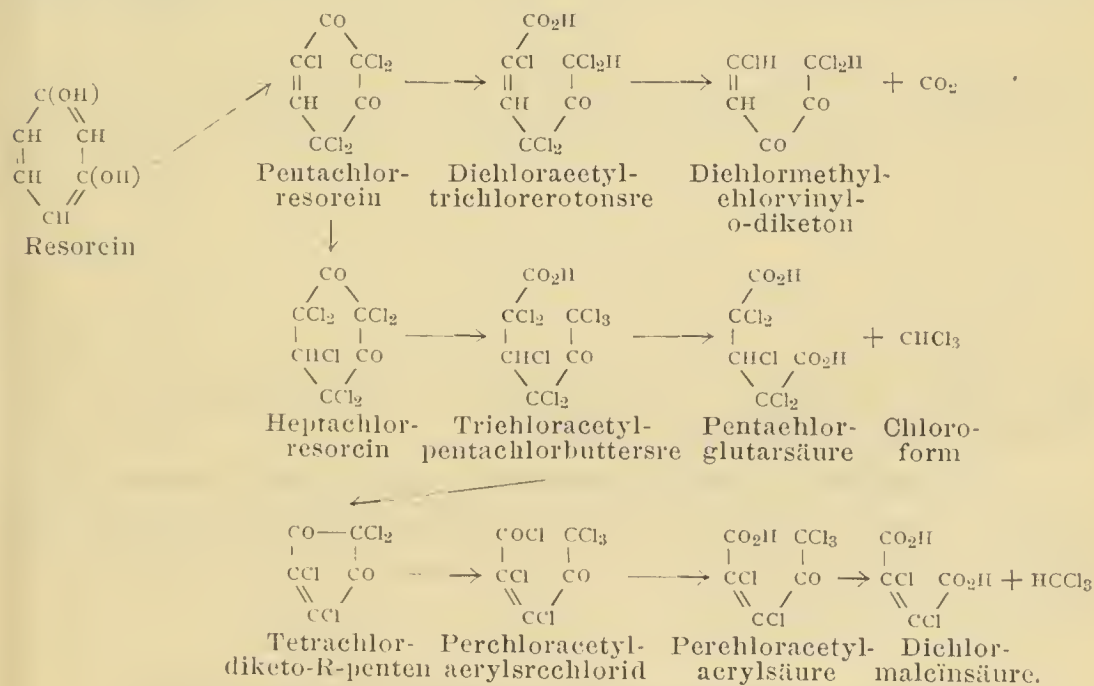


2) Einfacher verläuft die Spaltung des Hydrochinons. Durch Einwirkung von Chlor auf Hydrochinon oder Chinon, sowie von Kaliumchlorat und Salzsäure auf Phenol kann leicht Tetrachlorparachinon erhalten werden, aus diesem unter Chloraufnahme Hexachlor-paradiketo-R-hexen, welches mit alkoholischem Kali zu Perchloracrylsäure aufgespalten wird. Diese

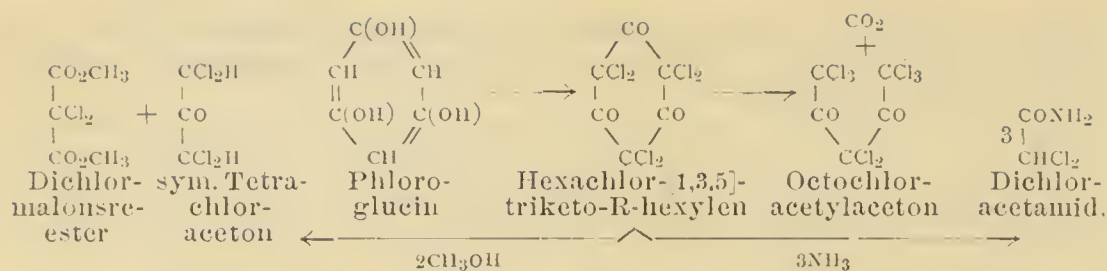
letztere, sowie das Hexachlor-paradiketo-R-hexen selbst werden durch wässrige Natronlauge in Dichlormaleinsäure, Trichloräthylen und Salzsäure zerlegt (A. 267, 1):



3) Aus Resorcin entsteht mit Chlor in Eisessig Pentachlorresorcin, aus diesem Heptachlorresorcin; beide m-Diketochloride spalten sich schon mit kaltem Wasser auf, aus der Pentachlorverbindung entsteht Dichloracetyltrichlorcrotonsäure, aus der Heptachlorverbindung mit Chlor und Wasser Trichloracetylpentachlorbuttersäure. Die Dichloracetyltrichlorcrotonsäure liefert mit Wasser gekocht: Dichlormethylchlorvinyl-o-diketon. Die Trichloracetylpentachlorbuttersäure (I, 376) spaltet sich mit Alkalien, ähnlich wie die Trichloracetylacrylsäure in Chloroform und Pentachlorglutarsäure. Behandelt man sie dagegen mit kochendem Wasser, so geht sie in Tetrachlordiketo-R-penten über, das sich mit Chlor in Perchloracetylacrylsäurechlorid verwandelt. Mit Wasser liefert das Chlorid die Säure selbst, die mit Alkalien behandelt in Chloroform und Dichlormaleinsäure zerfällt:

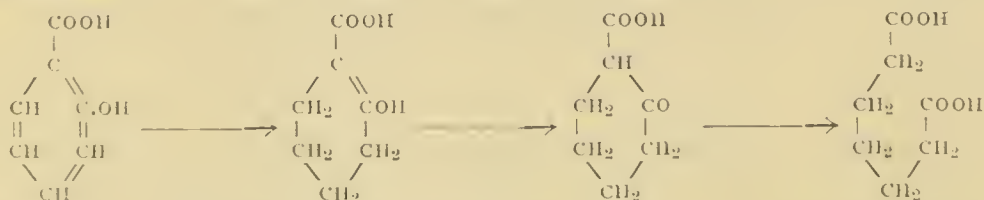


4) Ganz ähnlich wie Resorcin verhält sich das Phloroglucin oder [1,3,5]-Trioxybenzol, indem es mit Chlor in Hexachlor-[1,3,5]-triketo-R-hexylen übergeht. Das Triketon zerfällt mit Chlor und Wasser in Octochloracetylaceton, mit Methylalkohol in Dichlormalonsäuredimethylester und sym. Tetrachloraceton, mit Ammoniak in 3 Moleküle Dichloracetamid (B. 23, 1706):



Bei den vier Beispielen findet die Aufspaltung zwischen einer CO Gruppe und einer  $\text{CCl}_2$  Gruppe eines Ketochlorides statt. Diese Reactionen hat Zincke zuerst in der Naphtalinreihe ausgebildet und sie zur Aufspaltung des einen Naphtalinkerns und zur Umwandlung von Naphtalin- in Indenabkömmlinge verwendet, später dehnte er sie auf die oben genannten Phenole und andere aromatischen Verbindungen aus. In ähnlicher Weise führte Hantzsch die Spaltung des Phenols mit Chlor in alkalischer Lösung und seine Umwandlung in Cyclopentenderivate aus (B. 22, 1238).

**3. Aufspaltung durch Reduction in alkalischer Lösung.** Diese Aufspaltung zeigen die o-Phenolcarbonsäuren bei der Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung. Als Zwischenproducte der Reduction sind wahrscheinlich Tetrahydrosäuren und deren Umlagerungsproducte, hydroaromatische o-Ketoncarbonsäuren, anzunehmen. Die letzteren verwandeln sich unter Aufnahme von Wasser in Pimelinsäuren: Salicylsäure liefert fast quantitativ n-Pimelinsäure, o-, m- und p-Kresotinsäure, die drei isomeren Methylpimelinsäuren (Einhorn und Willstätter, Chem. Ztg. 1895, 19, 409):



Mit demselben Erfolge ist diese Reaction auf die Naphtalin-o-oxy-carbonsäuren übertragen worden.

**4. Aufspaltung durch Reduction und darauf folgende Oxydation.** Resorein giebt bei der Reduction Dihydroresorein und dieses bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat n-Glutarsäure (Merling, A. 278, 32).

## I. Die einkernigen Benzolkohlenwasserstoffe.

**Benzol**, *Phen*, *Benzen*  $\text{C}_6\text{H}_6$ , Schmp.  $+5,4^\circ$ , Sdep.  $80,4^\circ$  (760 mm), ist der Grundkohlenwasserstoff der aromatischen Substanzen. Er entsteht bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und findet sich daher im Steinkohlentheer, begleitet von einem ihm in den physikalischen Eigenschaften zum Verwechseln ähnlichen Körper,



dem Thiophen (s. d.) oder Thiofurfuran  $C_4H_4S$ , und zahlreichen anderen Verbindungen. Reines Benzol entsteht beim Erhitzen von Benzoësäure oder Benzolpolycarbonsäuren mit Kalk. Synthetisch entsteht das Benzol aus Acetylen beim Erhitzen auf hohe Temperatur (Berthelot, 1870).

Man stellt das Benzol aus dem Steinkohlentheer durch Ausfractioniren dar und befreit es von Thiophen, dessen Vorhandensein sich mittelst der Indophenin- oder Phenanthrenchinonreaction (s. Thiophen) leicht feststellen lässt, durch wiederholtes Ausschütteln mit etwas conc. Schwefelsäure. Schliesslich reinigt man es, nachdem man es in einer Kältemischung zum Krystallisiren gebracht hat, durch Abpressen.

Geschichte (B. **23**, 1271). Das Benzol wurde 1825 von Faraday im comprimirtten Leuchtgas aus Oel entdeckt, 1834 von Mitscherlich durch Destillation von Benzoësäure mit Aetzkalk erhalten und 1845 von A. W. Hofmann im Steinkohlentheer aufgefunden.

Eigenschaften. Das Benzol ist eine bewegliche, ätherisch riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,899 bei  $0^0$  (0,8799 bei  $20^0$ ). Es brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich mit absol. Alkohol und Aether und löst sehr leicht Harze und Fette, ferner viele Kohlenstoffverbindungen, von denen einige mit Krystallbenzol (s. Triphenylmethan) zu krystallisiren vermögen. Auch Schwefel, Jod und Phosphor sind in Benzol löslich.

Verhalten und Umwandlungen. 1) Leitet man Benzol durch eine glühende Röhre, so geht es theilweise unter Abspaltung von Wasserstoff in Diphenyl  $C_6H_5 \cdot C_6H_5$ , Diphenylbenzole  $C_6H_4(C_6H_5)_2$  u. a. über, zum Theil zerfällt es in Acetylen. 2) Bei der Oxydation von Benzol mit Braunstein und Schwefelsäure tritt etwas Benzoësäure auf, offenbar aus zunächst entstandenem Diphenyl herrührend (A. **221**, 234), und etwas o-Phtalsäure, aber das Benzol ist recht beständig gegen Oxydationsmittel. Wird dagegen das Benzol mit  $ClO_3K$  und Schwefelsäure behandelt, so wird es aufgespalten und geht in Trichlorphenomalsäure oder  $\beta$ -Trichloracetylacrylsäure über (S. 27). 3) Durch Reduction mit  $HJ$  wird es in [Cyclohexan] oder Hexahydrobenzol (s. d.) umgewandelt (A. **278**, 88). 4) Chlor und Brom wirken sowohl substituierend als addirend auf Benzol ein (S. 41). 5) Salpetersäure führt es in Nitrobenzol  $C_6H_5NO_2$ , 6) Schwefelsäure in Benzolsulfosäure  $C_6H_5SO_3H$  über. Die beiden letzteren Verbindungen werden technisch in grossem Maassstabe hergestellt. Mit Hülfe von  $Al_2Cl_6$  und Halogenalkylen kann man Alkylreste in Benzol einführen (vgl. Bildungsweise 4 der Benzolkohlenwasserstoffe S. 34). 7) Mit Aldehyden wird Benzol durch Schwefelsäure condensirt zu höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen (s. Diphenylmethan und -aethan).

### Der Steinkohlentheer.

Wie das Benzol, so bilden sich zahlreiche Methylbenzole und viele höhere condensirte aromatische Kohlenwasserstoffe: *Naphtalin*  $C_{10}H_8$ , *Acenaphten*  $C_{12}H_{10}$ , *Fluoren*  $C_{13}H_{10}$ , *Anthracen* und *Phenanthren*  $C_{14}H_{10}$ , *Fluoranthren*  $C_{15}H_{10}$ , *Pyren*  $C_{16}H_{10}$ , *Chrysen*  $C_{18}H_{12}$  u. a. m.

bei der trockenen Destillation der Steinkohlen. Sie sind im sog. Steinkohlentheer enthalten, welcher in den Leuchtgasfabriken und den Kokereien in ungeheuren Mengen gewonnen wird. Ausser dem Leuchtgas und dem Theer bildet sich bei der trockenen Destillation der Steinkohle das Ammoniakwasser, während der Koks in den Retorten zurückbleibt, um als kohlenstoffreicheres Brennmaterial, wie die Steinkohle, zu dienen.

Für die rasche, glänzende Entwicklung der aromatischen Chemie ist es von der grössten Bedeutung gewesen, dass im Steinkohlentheer die aromatischen Grundkohlenwasserstoffe der chemischen Forschung in jeder Menge von der Technik geliefert wurden. Dem während sich die Paraffine ihrer Eigenschaften halber als ungeeignet erwiesen, um von ihnen aus die aliphatischen Substanzen mit Leichtigkeit aufzubauen, bilden die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit ihrer Fähigkeit zu den mannigfaltigsten Reactionen nicht nur die systematische, sondern auch die praktische Grundlage für die Chemie der aromatischen Substanzen. Der Steinkohlentheer, welcher diese Kohlenwasserstoffe enthält, ist die unversiegbliche Quelle zur Herstellung zahlloser aromatischer Verbindungen, von denen nicht wenige als Farbstoffe oder als Heilmittel die ausgedehnteste Verwendung gefunden haben.

Die Verarbeitung des Steinkohlentheers auf aromatische Kohlenwasserstoffe. Der Steinkohlentheer, welcher ausser den aromatischen Kohlenwasserstoffen noch Fettkohlenwasserstoffe, Thiophen und seine methylirten Abkömmlinge, Phenole, Pyridinbasen und andere Verbindungen enthält, wird zunächst durch Destillation in drei oder vier Fractionen geschieden:

1. Leichtöl (3—5 pct.), spec. leichter als Wasser, siedet bis 150°.
2. Mittelöl (8—10 pct.), spec. ungefähr so schwer als Wasser, siedet von 150—210°.
3. Schweröl (8—10 pct.), spec. schwerer als Wasser, siedet von 210—270°.
4. Grünöl oder Anthracenöl (16—20 pct.), ist grün gefärbt und siedet von 270—400°.
5. Rückstand: Pech.

Für die Benzolkohlenwasserstoffe kommt nur das Leichtöl in Betracht, welches durch Waschen mit Schwefelsäure von Brandharzen, Olefinen, Pyridinbasen u. a. m., dann durch Waschen mit Natronlauge von Phenolen befreit wird. Hierauf unterwirft man es einer sorgfältigen fractionirten Destillation in Columnenapparaten, ähnlich den bei der Reinigung des Alkohols (I, 125) verwendeten.

Im Steinkohlentheer kommen ausser Benzol folgende Benzolkohlenwasserstoffe vor: Toluol oder Methylbenzol, die drei iso-

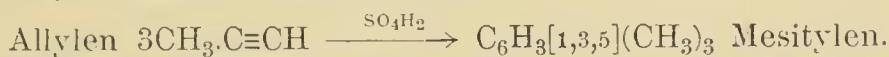
meren Xylole oder Dimethylbenzole, die drei isomeren Trimethylbenzole: Mesitylen, Pseudocumol, Hemimellithol, ferner Durol oder Tetramethylbenzol.

Für das Verständniss der Bildung der aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der trockenen Destillation der Steinkohlen kommt die Bildung derselben unter Entwicklung von Wasserstoff beim Durchleiten einfacher Fettkörper, wie Methan, Alkohol, Aether u. a. m., durch glühende Röhren in erster Linie in Betracht. Man nennt derartige Reactionen *pyrogene Synthesen* oder *Pyrocondensationen*, bei denen besonders dem Acetylen und dem Allylen eine Hauptrolle zufallen dürfte. Wie aus Acetylen Benzol, so könnte aus Acetylen und Allylen Toluol, aus Benzol und Acetylen Naphtalin u. s. w. entstehen (A. **139**, 281; B. **10**, 853; **11**, 1213; **18**, 3032; **19**, 2513; **20**, 660). Zu derartigen Pyrocondensationen geben die glühenden Retortenwände, mit denen bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze die flüchtigen Zersetzungsproducte in Berührung kommen, ausgiebige Gelegenheit. Andererseits ist jedoch auch die Beschaffenheit des organischen Ausgangsmateriales zu berücksichtigen (B. **28**, 488).

### Alkylbenzole $C_nH_{2n-6}$ .

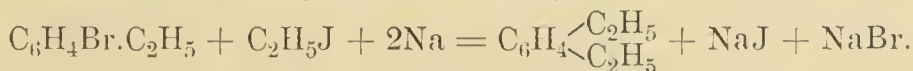
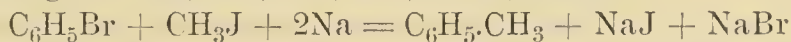
An die Spitze der allgemeinen Bildungsweisen der Alkylbenzole — von denen sich die in dem vorhergehenden Abschnitt aufgezählten Methylbenzole im Steinkohlentheer finden — stellen wir die kernsynthetischen Reactionen (I, 78).

1) Schon wiederholt wurde erwähnt, dass verschiedene symmetrische Trialkylbenzole durch Polymerisation von Alkylacetylenen mit Schwefelsäure erhalten wurden, ähnlich wie durch Polymerisation von Acetylen Benzol entsteht (S. 26):



Statt der Alkylacetylene kann man Ketone: Aceton, Aethylmethylketon mit Schwefelsäure behandeln (S. 26).

2) Weit allgemeiner ist die 1864 von Fittig entdeckte Reaction: Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge bromirter Benzolkohlenwasserstoffe mit Bromiden oder Jodiden der Alkyle in ätherischer Lösung (A. **129**, 369; **131**, 303; B. **21**, 3185):



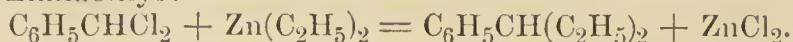
Diese Reaction ist eine höchst werthvolle Verallgemeinerung der von Würtz herrührenden Synthese der Paraffine durch Einwirkung von Natrium auf Halogenalkyle (I, 78).

Einige Tropfen Essigester befördern die Reaction, die um so glatter verläuft, je grösser das Molekulargewicht des Alkyljodides ist.

3) Der Synthese von Tetramethylmethan aus Acetonchlorid und Zinkmethyl (I, 78) entspricht die Synthese des Isopropylbenzols aus Benzal-

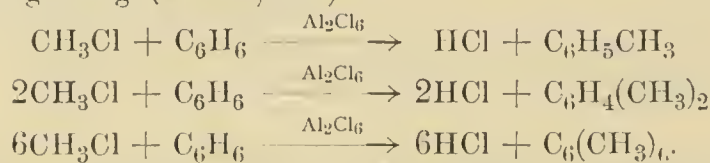


chlorid und Zinkmethyl (B. **13**, 45) und des einen Amylbenzols aus Benzalchlorid und Zinkaethyl:



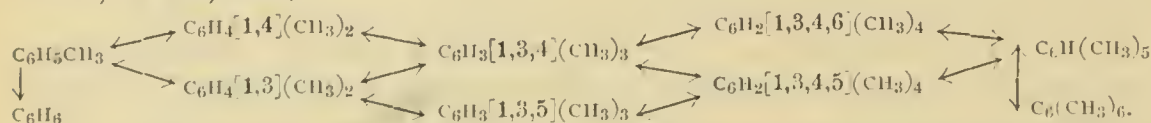
4) Ihrem Wesen nach beschränkt auf die aromatischen Verbindungen, aber dort von sehr allgemeiner Anwendbarkeit, ist die von Friedel und Crafts 1877 entdeckte sog. Aluminiumchloridsynthese, bestehend in der Einwirkung der Alkylhaloide auf Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Ähnlich wirken Zinkchlorid oder Eisenchlorid. Es entstehen hierbei wahrscheinlich zuerst metallorganische Verbindungen, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{Al}_2\text{Cl}_5$ , die dann auf die Alkylhaloide einwirken. Es gelingt ohne Schwierigkeit, sämtliche Wasserstoffatome des Benzols durch Methyl- oder Aethylgruppen zu ersetzen (B. **14**, 2624; **16**, 1745). Zuweilen wirkt  $\text{CS}_2$  als Verdünnungsmittel günstig (A. **235**, 207):



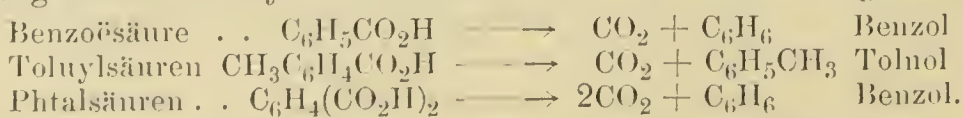
In ähnlicher Weise reagieren mit den Benzolkohlenwasserstoffen sehr verschiedenartige Halogenverbindungen, wie Chloroform (s. Triphenylmethan) und die Säurechloride (s. Benzophenon und Acetophenon).

Abbaureaktionen: 5) Merkwürdigerweise eignet sich das Aluminiumchlorid ebenso gut zum Abbau der Alkylbenzole als zum Aufbau. So werden sowohl bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid für sich, als auch besonders leicht beim Einleiten von  $\text{HCl}$  in das mit Aluminiumchlorid versetzte Polyalkylbenzol die Seitenketten als Chloralkyl abgespalten (A. **235**, 177). Unter den geeigneten Versuchsbedingungen gelingt es, mit Aluminiumchlorid die Seitenketten aus dem einen Molekül eines Kohlenwasserstoffs in ein anderes Molekül desselben Kohlenwasserstoffs zu übertragen. Dabei werden bestimmte Stellungen der Alkylgruppen sowohl bei dem Aufbau als dem Abbau mittelst Aluminiumchlorid bevorzugt, wie es das folgende Reactionsschema veranschaulicht (Anschütz und Immenдорff, B. **18**, 657):



6) In ähnlicher Weise wirkt conc. Schwefelsäure zersplitternd und aufbauend (s. Durol S. 39).

7) Trockene Destillation eines Gemenges der aromatischen Säuren mit Kalk oder Natronkalk (I, 77); zur Beförderung der Wärmeleitung fügt man Eisenfeile hinzu. Hierbei werden unter Abspaltung aller Carboxyle die Stammkohlenwasserstoffe abgeschieden:



8), 9) und 10) Ersatz von anorganischen Resten in Substitutionsproducten von aromatischem Kohlenwasserstoff durch Wasserstoff.

8) Behandeln von Diazoverbindungen mit Alkohol oder alkalischer Zinnoxidullösung (B. 22, 587). Für die Lösung von Constitutionsfragen gebührt dieser Reaction eine besondere Bedeutung. Man erhält die Diazoverbindungen aus Amidoverbindungen, diese aus Nitroverbindungen, den Einwirkungsproducten von Salpetersäure auf Kohlenwasserstoffe.

9) Behandeln von Sulfosäuren (s. d.) mit überhitztem Wasserdampf und Schwefelsäure, conc. Salzsäure oder Phosphorsäure bei 180°.

10) Erhitzen von sauerstoffhaltigen Derivaten, wie von Phenolen und Ketonen mit Zinkstaub (Baeyer, A. 140, 295) oder HJ-Säure und Phosphor; es ist bemerkenswerth, dass hierbei z. B. Benzophenon  $C_6H_5.CO.C_6H_5$  leicht, dagegen Diphenyläther  $C_6H_5.O.C_6H_5$  nicht reducirt wird.

Eigenschaften. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind meist flüchtige Flüssigkeiten, einige Polymethylbenzole: Durol, Penta- und Hexamethylbenzol, auch Hexaethylbenzol, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie besitzen einen eigenartigen, nicht unangenehmen Geruch, sind in Wasser unlöslich, dagegen lösen sie sich in Alkohol und Aether. Sie sind selbst gute Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, die alsdann meist durch Petroläther ausgefällt werden können.

Verhalten und Umwandlungen. 1) Durch Reductionsmittel, besonders HJ Säure, gehen die Alkylbenzole wie das Benzol selbst in hydroaromatische Kohlenwasserstoffe über (S. 2).

2) Sehr wichtig ist das Verhalten der Alkylbenzole bei der Oxydation. Durch verdünnte Salpetersäure, Chromsäuremischung, Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium werden nämlich die Seitenketten der Benzolhomologen in  $CO_2H$  Gruppen übergeführt. Die Zahl der entstandenen  $CO_2H$  Gruppen und ihre Stellung zueinander giebt Auskunft über die Zahl und Stellung der Alkoholradicale in dem oxydirten Benzolkohlenwasserstoff. Durch vorsichtige Oxydation, besonders mit  $MnO_4K$ , gelingt es, bei längeren Seitenketten Zwischenproducte zu erhalten, indem die Oxydation nach denselben Regeln erfolgt wie bei den Fettkörpern (vgl. Aromatische Carbonsäuren).

3) Chlor und Brom substituiren in der Kälte H Atome des Benzolrestes, in der Wärme H Atome der Seitenkette (s. Toluol u. S. 37).

4) Conc. Salpetersäure liefert Nitroverbindungen.

5) Conc. Schwefelsäure löst beim Erwärmen die Alkylbenzole zu Sulfosäuren, aus denen die Kohlenwasserstoffe wieder zurückgebildet werden können (vgl. Bildungsweise 9). Es beruht hierauf ein Ver-

fahren zur Trennung der Benzole von den Grenzkohlenwasserstoffen, sowie zu ihrer Reindarstellung.

6) Mit Chromylchlorid  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  geben die homologen Benzole Verbindungen, aus denen durch Wasser aromatische Aldehyde und Ketone (s. diese) gebildet werden.

Isomerie. Von dem ersten Glied der Reihe, dem Toluol, ist der Theorie nach nur eine Modification denkbar und bekannt: die 6 Wasserstoffatome des Benzols sind gleichwerthig (S. 15).

Von dem Xylol oder Dimethylbenzol sind als von einem Disubstitutionsproduct drei Isomere denkbar (S. 17):



Isomer mit den drei bekannten Xylole ist das Aethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$ .

Von der Formel  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  sind schon 8 Isomere denkbar, die sämmtlich bekannt sind: 1) 3 Trimethylbenzole, 2) 3 Aethylbenzole, 3) 2 Propylbenzole: n-Propyl- und Isopropylbenzol.

Die Isomerieerscheinungen werden demnach bedingt durch die Stellung oder den Ort, die Zahl, die Homologie und Isomerie der Alkyle, die H substituierend in das Benzol eingetreten sind.

Constitution. Von den Synthesen der Alkylbenzole ist besonders die Fittig'sche Reaction (S. 33) zu Constitutionsschlüssen geeignet, weil bei ihr soweit bekannt keine intramolekularen Atomverschiebungen eintreten, also die Alkyle den Platz einnehmen, den vorher das Halogenatom einnahm. Ferner ist die Oxydation wichtig, um über Zahl und Stellung der Seitenketten zu entscheiden (s. oben).

Die nachfolgende Zusammenstellung umfasst die wichtigsten Alkylbenzole:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.	Spec. Gew.
<b>Toluol</b> . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ . . .	—	110,3°	0,8708 (13,1/4°)
<b>Xylole, Dimethylbenzole</b>	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$			
o-Xylol . . . . .	. . . . .	—28°	142°	0,8932 (0°)
m-Xylol, <b>Isoxylol</b> . .	. . . . .	—54°	139°	0,8812 (0°)
p-Xylol . . . . .	. . . . .	+15°	138°	0,8801 (0°)
<b>Aethylbenzol</b> . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$ .	—	134°	0,8832 (0°)
<b>Trimethylbenzole</b> . .	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$			
[1,2,3]= <b>Hemimellit</b> ol .	. . . . .	—	175°	—
[1,2,4]= <b>Pseudocumol</b> .	. . . . .	—	170°	—
[1,3,5]= <b>Mesitylen</b> . .	. . . . .	—	164,5°	0,8694 (9,8/4°)
<b>Methylaethylbenzole</b> .	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$			
o- oder [1,2]- . . . .	. . . . .	—	159°	0,8731 (16°)
m- oder [1,3]- . . . .	. . . . .	—	159°	0,8690 (20°)
p- oder [1,4]- . . . .	. . . . .	—	162°	0,8652 (21°)



Name	Formel	Schmp.	Sdep.	Spec. Gew.
n-Propylbenzol . . .	$C_6H_5CH_2CH_2CH_3$	—	158,5 <sup>0</sup>	0,8810 (0 <sup>0</sup> )
Isopropylbenzol . . .	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	—	153 <sup>0</sup>	0,8798 (0 <sup>0</sup> )
Tetramethylbenzol . .	$C_6H_2(CH_3)_4$			
[1,2,3,4] = Prehnitol .	. . . . .	—4 <sup>0</sup>	204 <sup>0</sup>	—
[1,2,3,5] = Isodurolo .	. . . . .	—	196 <sup>0</sup>	0,8961 (0/4 <sup>0</sup> )
[1,2,4,5] = Durolo . .	. . . . .	79 <sup>0</sup>	190 <sup>0</sup>	—
Cymol [1,4]-Methylisopropylbenzol . . . .	$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	—	175 <sup>0</sup>	0,8723 (0 <sup>0</sup> )
Pentamethylbenzol . .	$C_6H(CH_3)_5$	53 <sup>0</sup>	230 <sup>0</sup>	—
Hexamethylbenzol . .	$C_6(CH_3)_6$	164 <sup>0</sup>	264 <sup>0</sup>	—
Pentaaethylbenzol . .	$C_6H(C_2H_5)_5$	—	277 <sup>0</sup>	0,8985 (19 <sup>0</sup> )
Hexaethylbenzol . .	$C_6(C_2H_5)_6$	129 <sup>0</sup>	298 <sup>0</sup>	—

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die Stellungsisomeren derselben Formel, also die drei Xylole, nahezu denselben Siedepunkt haben. Bei den Dimethylbenzolen siedet die o-Verbindung am höchsten, dann kommt die Metaverbindung, hierauf die p-Verbindung; dagegen schmilzt die p-Verbindung am höchsten. Von den Tetramethylbenzolen ist das Durolo bei gewöhnlicher Temperatur fest, ebenso Pentamethyl-, Hexamethyl- und Hexaethylbenzol.

Durch Eintritt einer Methylgruppe steigt bei den Methylbenzolen der Siedepunkt um etwa 24—30<sup>0</sup>: vgl. Toluol, Xylole, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylbenzol. Durch Eintritt von  $CH_3$  in die Seitenkette steigt der Siedepunkt um etwa 24<sup>0</sup>: vgl. Toluol, Aethylbenzol, n-Propylbenzol.

**Toluol**  $C_6H_5CH_3$ , so genannt, weil es bei der trockenen Destillation des Tolubalsams entsteht, findet sich im Steinkohlentheer, begleitet von Thiotolen oder Methylthiophen (s. d.), und ist wie das Benzol für die Technik sehr werthvoll. Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen:

1. Aus Brombenzol, Jodmethyl und Natrium.
2. Aus Benzol, Chlormethyl und Aluminiumchlorid.
3. Aus den Polymethylbenzolen und Aluminiumchlorid.
4. Aus den drei Toluylsäuren und den Methylpolycarbonsäuren durch Destillation mit Kalk u. s. w.

Durch Reduction geht das Toluol in *Hexahydrotoluol*, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoësäure, mit Chromylchlorid  $CrO_2Cl_2$  und Wasser in Benzaldehyd über. Beim Nitriren liefert es o- und p-Nitrotoluol, beim Sulfuriren viel p-Toluolsulfosäure neben weniger o-Säure.

Hervorzuheben ist die Einwirkung von Chlor auf Toluol. In

der Siedehitze wird ausschliesslich Wasserstoff der Seitenkette substituirt, und es entstehen: Benzylchlorid  $C_6H_5CH_2Cl$ ,

Benzalchlorid  $C_6H_5CHCl_2$ ,

Benzotrichlorid  $C_6H_5CCl_3$ .

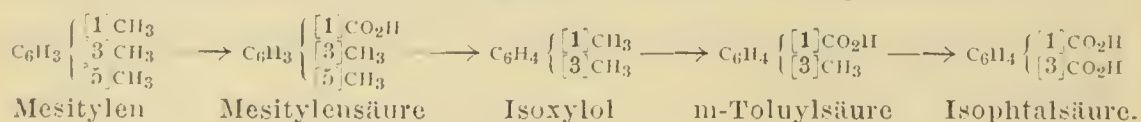
In der Kälte entstehen dagegen o- und p-Chlortoluol  $C_6H_4Cl.CH_3$ . Bei Gegenwart von Jod und  $SbCl_5$  tritt das Chlor auch in der Siedehitze nur in den Kern ein (Beilstein und Geitner, A. **139**, 331). Dagegen erleichtert etwas  $PCl_5$  den Eintritt des Chlors in die Seitenkette (A. **272**, 150).

Kohlenwasserstoffe  $C_8H_{10}$ . Mit den drei Dimethylbenzolen ist das Aethylbenzol isomer. Von den drei im Steinkohlentheer vorkommenden Xylole ist das Iso- oder m-Xylol in grösster Menge vorhanden und technisch wichtig.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure werden o- und p-Xylol zu o- und p-Tolnylsäure, diese schliesslich zu o- und p-Phtalsäure oxydirt. Metaxylole wird schwerer angegriffen.  $MnO_4K$  oxydirt die drei Xylole ebenfalls zu den entsprechenden Toluylsäuren und diese zu den entsprechenden Phtalsäuren. Gewöhnliche Schwefelsäure löst das o- und m-Xylol zu Xylolsulfosäuren (S. 35), deren Salze und Sulfamide sich trennen lassen (B. **10**, 1013; **14**, 2625). Beim Destilliren von Rohxylol mit Wasserdampf geht p-Xylol zuerst über.

o-Xylol, entsteht auch aus o-Bromtoluol (S. 46),  $CH_3J$  und Natrium, mit  $MnO_4K$  oxydirt geht es in Phtalsäure über, von Chromsäure wird es wie viele o-Derivate verbrannt zu  $CO_2$  und  $H_2O$ .

m-Xylol oder Isoxylol. Theoretisch wichtig ist die Entstehung des m-Xylols aus Mesitylensäure beim Erhitzen mit Kalk. Durch diese Reaction ist das m-Xylol mit dem Mesitylen genetisch verknüpft, bei dem sich die [1,3,5]-Stellung der drei Methylgruppen nachweisen lässt. Damit ist für die durch Oxydation des m-Xylols entstehende Toluylsäure und Phtalsäure die m-Stellung erwiesen (S. 19):

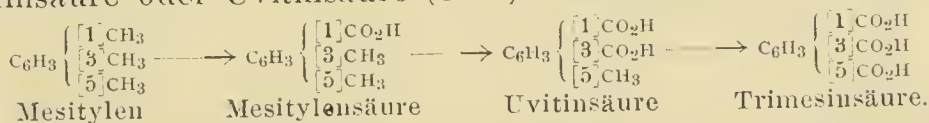


p-Xylol, entsteht auch durch Destillation von Campher mit  $ZnCl_2$ , ferner aus p-Bromtoluol und p-Dibrombenzol,  $CH_3J$  und Na (B. **10**, 1355). Es liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure zunächst p-Toluylsäure, dann Terephtalsäure, mit  $CrO_3$  sofort Terephtalsäure. Es löst sich erst in rauchender Schwefelsäure unter Bildung einer gut krystallisierenden Sulfosäure.

Aethylbenzol  $C_6H_5CH_2CH_3$ , kommt ebenfalls im Steinkohlentheer vor (B. **24**, 1955). Es entsteht aus Brombenzol, Aethylbromid und Natrium, Benzol, Aethylbromid und  $Al_2Cl_6$  (B. **22**, 2662), sowie durch Reduction von Styrol  $C_6H_5.CH=CH_2$ . Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäure wird es zu Benzoësäure oxydirt; durch  $CrO_2Cl_2$  entsteht Phenylacetaldehyd  $C_6H_5.CH_2.CHO$ .

Kohlenwasserstoffe  $C_9H_{12}$ . Die Isomerie der 8 Verbindungen dieser Formel: 3 Trimethylbenzole, 3 Methyläthylbenzole und 2 Propylbenzole ist bereits erörtert (S. 36). Die physikalischen Constanten der 8 Kohlenwasserstoffe finden sich in der Zusammenstellung S. 36, 37.

**Mesitylen**, *symmetrisches Trimethylbenzol*, findet sich im Steinkohlentheer und entsteht, wie mehrfach erwähnt wurde, aus Aceton (Kane, 1837) oder Allylen mit conc. Schwefelsäure (S. 25). Der Beweis seiner symmetrischen Structur (S. 20) ist von grundlegender Bedeutung für die Ortsbestimmung der Benzolsubstitutionsproducte. Mit verdünnter Salpetersäure geht das Mesitylen in Mesitylsäure, Mesidinsäure oder Uvitinsäure (S. 25) und Trimesinsäure über:



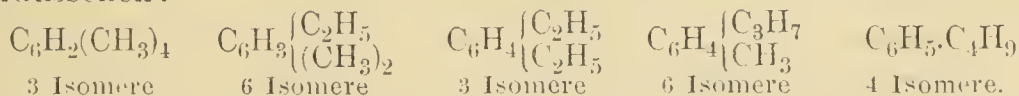
**Pseudocumol**, [1,3,4]-*Trimethylbenzol*, ist ebenfalls im Steinkohlentheer enthalten. Man trennt es vom Mesitylen mittelst der schwer löslichen Sulfosäure (B. 9, 258) und stellt es aus dieser wieder dar (S. 35). Es entsteht aus Brom-p-xylol und 4-Brom-m-xylol, was seine Constitution beweist.

**Hemimellitbol** = [1,2,3]-*Trimethylbenzol*, kommt im Steinkohlentheer vor (B. 19, 2517), entsteht aus Isodurylsäure  $C_6H_2(CH_3)_3CO_2H$  und aus 2-Brom-m-xylol mit  $CH_3J$  und Na. Die drei Aethyltoluole wurden aus den drei Bromtoluolen mit  $CH_3J$  und Na erhalten.

**n-Propylbenzol** entsteht aus Brombenzol, n-Propylbromid oder -jodid und Na, aus Benzylchlorid und Zinkaethyl und aus Benzol, n-Propylbromid und  $Al_2Cl_6$  bei  $-2^0$  (B. 24, 768).

**Isopropylbenzol**, *Cumol*  $C_6H_5CH(CH_3)_2$ , ist zuerst durch Destillation von Cuminsäure  $(CH_3)_2CHC_6H_4CO_2H$  mit Kalk erhalten worden. Es entsteht synthetisch aus Benzalchlorid und  $Zn(CH_3)_2$  und aus Benzol, Isopropylchlorid oder -bromid und  $Al_2Cl_6$ . Da beim Erwärmen n-Propylbromid durch  $Al_2Cl_6$  in Isopropylbromid umgelagert wird, so entsteht bei der  $Al_2Cl_6$  Synthese auch bei Anwendung von n-Propylbromid Isopropylbenzol, wenn man nicht in der Kälte arbeitet (s. o.). Im Thierkörper wird Cumol zu Propylphenol oxydirt (B. 17, 2551).

Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{14}$  lässt die Theorie 22 Isomere voraussehen:



a) **Tetramethylbenzole**  $C_6H_2(CH_3)_4$ , die drei theoretisch möglichen sind bekannt.

**Durole** = [1,2,4,5]- oder *symm. Tetramethylbenzol* findet sich im Steinkohlentheer (A. 18, 3034), entsteht aus 6-Brom-pseudocumol und aus



4,6-Dibrom-m-xylol mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und Na, aus Toluol und  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und aus Penta- und Hexamethylbenzol mit  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Durch Oxydation geht es in Durylsäure und Cumidinsäure  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$  über, woraus sich seine symm. Constitution ergibt (B. **11**, 31). Conc. Schwefelsäure verwandelt das Durool in Hexamethylbenzol und die Sulfosäuren von Prehmitol, Pseudocummol und Isoxylol, die mittelst ihrer Amide getrennt werden können. Aehnlich verhalten sich Pentamethyl- und Pentaäthylbenzol.

**Isodurool** = [1,2,3,5]- oder *unsymm. Tetramethylbenzol* entsteht aus Brommesitylen,  $\text{CH}_3\text{J}$  und Na (B. **27**, 3441), woraus seine Constitution folgt; ferner aus Campher mit  $\text{ZnCl}_2$  oder Jod (B. **16**, 2259). Durch Oxydation liefert es 3-Isodurylsäure (B. **15**, 1853) und schliesslich Mellophansäure.

**Prehmitol** = [1,2,3,4]- oder *v-Tetramethylbenzol* entsteht aus 2-Brompseudocummol und aus 2,4-Dibrom-m-xylol,  $\text{CH}_3\text{J}$  und Na (B. **21**, 2821). Durch Oxydation geht es in Prehmitylsäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{H}$  (B. **19**, 1214) und Prehnitsäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_4$  über.

4 Dimethyläthylbenzole: [1,2,4] Sdep. 189<sup>0</sup> und [1,3,4] Sdep. 184<sup>0</sup>, [1,4,5] Sdep. 185<sup>0</sup>, entstehen aus Campher mit  $\text{ZnCl}_2$  oder Jod (B. **23**, 988, 2349), [1,3,5] Sdep. 185<sup>0</sup>, aus Aceton und Methyläthylketon mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (B. **18**, 666).

3 Diaethylbenzole liefern bei der Oxydation zunächst Äthylbenzoësäuren, dann Phtalsäuren.

Methyl-n-propylbenzole: o- Sdep. 181<sup>0</sup>, m- Sdep. 177<sup>0</sup>, p- Sdep. 183<sup>0</sup>, entstehen aus o-, m-, p-Bromtoluol,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{J}$  und Na (B. **24**, 443).

Methyl-isopropylbenzole: nur m- und p- bekannt, letzteres ist das wichtige Cymol. m-Methylisopropylbenzol findet sich im leichten Harzöl (A. **210**, 10).

**Cymol** = [1,4]-Methylisopropylbenzol (s. Tabelle S. 37) findet sich im römischen Kümmelöl aus den Samen von *Cuminum Cuminum* neben Cuminaldehyd, im Oel aus den Samen des Wasserschiefelings *Cicuta virosa*, im Oel von *Ptychotis ajowan*, im Thymianöl und im Eucalyptusöl von *Eucalyptus globulus*. Es entsteht: aus Thymol, Carvacrol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , Campher mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  (B. **16**, 791, 2259) oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  (A. **172**, 307); aus Terpentinsel und anderen Terpenen unter Entziehung von 2H durch  $\text{SO}_4\text{H}_2$  oder Jod. Bemerkenswerth ist die Bildung von Cymol beim Kochen von Cuminalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$  mit Zinkstaub, und aus Geraniol (I, 205). Synthetisch entsteht das Cymol aus p-Bromisopropylbenzol,  $\text{CH}_3\text{J}$  und Na, wodurch seine Constitution festgestellt ist (Widman, B. **24**, 439, 970, 1362). Das Cymol besitzt einen angenehmen Geruch. Charakteristisch ist das in glänzenden Blättchen krystallisirende cymolsulfosaure Baryum  $(\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SO}_3)_2\text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ .

Durch verdünnte Salpetersäure und Chromsäuremischung wird Cymol zu Paratoluylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$  und Terephtalsäure, im Thierorganismus aber, oder beim Schütteln mit Natronlauge und Luft zu Cuminsäure  $\text{C}_6\text{H}_1(\text{C}_3\text{H}_7).\text{CO}_2\text{H}$  oxydirt. Durch Einwirkung von conc. Salpetersäure auf Cymol entsteht p-Tolylmethylketon (B. **19**, 588; **20**, R. 373).

Butylbenzole: n-Butylbenzol, Sdep. 180<sup>0</sup>. Isobutylbenzol, Sdep. 167<sup>0</sup>. Sec. Butylbenzol, Sdep. 171<sup>0</sup>. Tert. Butylbenzol, Sdep. 167<sup>0</sup>. Letzteres

wird von Brom im Sonnenlicht und in der Kälte nicht angegriffen (B. **23**, 2412; **27**, 1610).

Höhere Homologen des Toluols. Von diesen seien die folgenden erwähnt:

Kohlenwasserstoffe  $C_{11}H_{16}$ . **Pentamethylbenzol** (s. Tabelle S. 37) entsteht neben Hexamethylbenzol aus Toluol, Xylol, Mesitylen,  $CH_3Cl$  und  $Al_2Cl_6$  (B. **20**, 896). Verhalten gegen conc.  $SO_4H_2$  s. Durol (S. 39).

[1,3,5]-**Diaethylmethylbenzol**, Sdep.  $200^0$ , aus Aceton und Methyläthylketon mit Schwefelsäure. [1,3]-**Methyl-tert.-butylbenzol**, Sdep.  $185-187^0$ , kommt vor in der Harzessenz, dem Destillationsproduct des Fichtenharzes, entsteht aus Toluol, Isobutylbromid und  $Al_2Cl_6$ . Sein Trinitroderivat bildet den künstlichen Moschus (B. **27**, 1606).

Kohlenwasserstoffe  $C_{12}H_{18}$ . **Hexamethylbenzol** (s. Tabelle S. 37) entsteht durch Polymerisation von Crotonylen  $SO_4H_2$ , durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf  $300^0$ ; fernere Bildungsweise vgl. Durol und Pentamethylbenzol. In Schwefelsäure ist es unlöslich, da es keine Sulfosäure zu bilden vermag. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Benzolhexacarbonsäure  $C_6(CO_2H)_6$  (*Mellithsäure*) oxydirt.

p-Di-n-propylbenzol, Sdep.  $219^0$ , aus p-Dibrombenzol, und p-n-Propylisopropylbenzol, Sdep.  $212^0$ , aus Cumylchlorid  $ClCH_2.C_6H_4CH(CH_3)_2$  mit  $Zn(C_2H_5)_2$ , liefern bei der Oxydation mit Salpetersäure beide n-Propylbenzoësäure, isomer mit Cuminsäure. [1,3,5]-**Triäthylbenzol**, Sdep.  $218^0$ , aus Äthylmethylketon mit Schwefelsäure. [1,2,3,4]-**Tetraäthylbenzol**, Sdep.  $251^0$ . [1,2,4,5]-**Tetraäthylbenzol**, Schmp.  $+13^0$ , Sdep.  $250^0$ . **Pentaaethylbenzol** (s. Tabelle S. 37). **Hexaaethylbenzol** (s. Tabelle S. 37), aus  $C_6H_6$ ,  $C_2H_5Br$  und  $Al_2Cl_6$  (B. **16**, 1745; **21**, 2819).

Nach der Fittig'schen Methode (S. 33) wurden von Brombenzol und Bromtoluol aus folgende Mono- und Dialkylbenzole mit langer Seitenkette erhalten: n-Octylbenzol, Sdep.  $262^0$ . Cetylbenzol  $C_6H_5.C_{16}H_{33}$ , Schmp.  $27^0$ , Sdep.  $230^0$  (15 mm). o-Methylcetylbenzol, Schmp.  $8-9^0$ , Sdep.  $239^0$  (15 mm). m-Methylcetylbenzol, Schmp.  $10-12^0$ , Sdep.  $237^0$  (15 mm). p-Methylcetylbenzol, Schmp.  $27^0$ , Sdep.  $240^0$  (15 mm). Octadecylbenzol, Schmp.  $36^0$ , Sdep.  $249^0$  (15 mm) (B. **21**, 3182).

## 2. Halogenderivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

### A. Halogensubstitutionsproducte des Benzols.

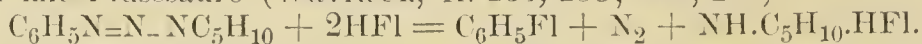
Als cyclisches Triolefin addirt das Benzol im Sonnenlicht 6 Atome Chlor oder Brom, um damit in *Benzolhexachlorid* und *Benzolhexabromid* überzugehen, Körper, die als [Cyclohexan]-abkömmlinge später im Anschluss an das Hexahydrobenzol abgehandelt werden. Die am Benzolkern stehenden Wasserstoffatome werden aber auch sehr leicht durch Chlor und Brom substituirt, leichter als die Wasserstoffatome der Paraffine.

Eigenschaften und Verhalten. Die Halogenbenzole sind theils farblose Flüssigkeiten, theils farblose krystallisirte Verbin-

dungen. Sie riechen schwach, aber nicht unangenehm. Sie lösen sich nicht in Wasser, leicht in den anderen Lösungsmitteln und sind unzersetzt flüchtig. Von den Dihalogenbenzolen sind die Paraverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur fest, sie schmelzen höher als die Ortho- und Metaverbindungen, siedeten jedoch niedriger.

Auffallend ist die innige Bindung der Halogenatome an den Benzolkern, sie treten nicht oder nur ungemein schwierig mit Alkalilauge (B. 18, 335; 20, R. 712), nicht mit Ammoniak, Cyankalium u. a. m. in Doppelzersetzung (vgl. dagegen die Halogenalkyle I, 98), wohl aber wirkt Natrium Halogen-entziehend besonders auf die Brom- und Jodbenzole, ein Verhalten, das für die Synthese von Benzolkohlenwasserstoffen sehr wichtig ist (S. 33). Eigenthümlich ist die Reactionsfähigkeit von Chlor-, Brom- und Jodbenzol mit Piperidin unter Bildung von *Phenylpiperidin* (B. 21, 2279, vgl. auch Nitrohalogenbenzole S. 52). Durch Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder durch Jodwasserstoffsäure und Phosphor werden die Halogenbenzole zu Benzol reducirt.

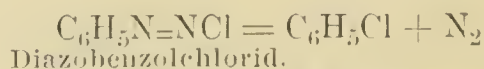
**Fluorbenzole** entstehen aus Benzodiazopiperididen durch Uebergiessen mit Flusssäure (Wallach, A. 235, 258; 243, 221):



Fluorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Fl}$ , Sdep.  $85^\circ$ , spec. Gew. 1,0236 ( $20^\circ/4^\circ$ ), wurde auch durch Erhitzen von Fluorbenzoësäure mit Salzsäure erhalten.

p-Difluorbenzol  $\text{C}_6\text{H}_4[1,4]\text{Fl}_2$ , Sdep  $88^\circ$ , spec. Gew. 1,11.

**Chlorbenzole.** Bildungsweisen. 1) Freies Chlor wirkt nur träge auf Benzol ein, man befördert die Einwirkung durch Jod, Molybdänchlorid  $\text{MoCl}_5$  und dem besonders für diesen Zweck geeigneten Ferrichlorid. 2) Durch Phosphorpentachlorid wird die Hydroxylgruppe der freien Phenole selbst schwierig durch Chlor ersetzt; leichter findet dieser Ersatz in den Nitrophenolen statt. 3) Ein sehr wichtiges Verfahren zur Darstellung von Chlorbenzolen und aromatischen Halogenderivaten überhaupt beruht in der Umwandlung sog. Diazoverbindungen, die man aus den Amidoverbindungen darstellt, den Reductionsproducten der Nitroverbindungen. Bei diesen Reactionen tritt keine Atomverschiebung ein, sondern das Chlor tritt bei der geeigneten Zersetzung der Diazoverbindung an dieselbe Stelle, an der vorher die Diazo-, die Amido- und die Nitrogruppe stand:



Kennt man daher bei den Di- und Polysubstitutionsproducten die Constitution einer der in einander auf diese Weise übergehenden Verbindungen, so wird dadurch auch die Constitution der anderen bewiesen.



Name	Formel	Schmp.	Sdep.	D
Monochlorbenzol . . . .	$C_6H_5Cl$	$-45^0$	$132^0$	1,128 ( $0^0$ )
[1,2]-(o)-Dichlorbenzol . .	$C_6H_4Cl_2$	—	$179^0$	
[1,3]-(m)-Dichlorbenzol . .	. . . .	—	$172^0$	
[1,4]-(p)-Dichlorbenzol . .	. . . .	$+53^0$	$172^0$	
[1,2,3]-(v)-Trichlorbenzol .	$C_6H_3Cl_3$	$16^0$	$218^0$	
[1,2,4]-(as)-Trichlorbenzol .	. . . .	$63^0$	$213^0$	
[1,3,5]-(s)-Trichlorbenzol .	. . . .	$54^0$	$208^0$	
[1,2,3,4]-(v)-Tetrachlorbenzol	$C_6H_2Cl_4$	$46^0$	$254^0$	
[1,2,3,5]-(as)-Tetrachlorbenz.	. . . .	$50^0$	$246^0$	
[1,2,4,5]-(s)-Tetrachlorbenzol	. . . .	$137^0$	$244^0$	
Pentachlorbenzol . . . .	$C_6HCl_5$	$86^0$	$276^0$	
Hexachlorbenzol . . . .	$C_6Cl_6$	$226^0$	$326^0$	

Bei dem Chloriren von Chlorbenzol entsteht vorzugsweise p-Dichlorbenzol und nur wenig o-Dichlorbenzol. p-Dichlorbenzol wird auch aus p-Chinon (s. d.) mit Phosphorpentachlorid erhalten. Kennzeichnend für die **Dichlorbenzole** ist ihr Verhalten beim Nitriren:

o-Dichlorbenzol liefert [1,2]-Dichlor-4-nitrobenzol, Schmp.  $43^0$ .  
m-Dichlorbenzol „ [1,3]-Dichlor-4-nitrobenzol, „  $32^0$ .  
p-Dichlorbenzol „ [1,4]-Dichlor-3-nitrobenzol, „  $55^0$ .

**Hexachlorbenzol**, Julin's Chlorkohlenstoff, ist auch bei der durchgreifenden Chlorirung vieler Alkylbenzole erhalten worden. Es tritt ferner beim Leiten von  $CHCl_3$  und von  $C_2Cl_4$  durch eine glühende Röhre auf.

**Brombenzole** werden in ganz ähnlicher Weise wie die Chlorsubstitutionsproducte gewonnen, also 1) durch unmittelbare Substitution, vermittelt durch Bromüberträger, wie Aluminiumbromid (B. 10, 971); 2) aus Phenolen; 3) aus Diazoverbindungen (S. 42):

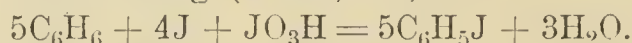
Name	Formel	Schmp.	Sdep.	D
Monobrombenzol . . . .	$C_6H_5Br$	$-31^0$	$155^0$	1,517 ( $0^0$ ) 2,003 ( $0^0$ )
[1,2]-(o)-Dibrombenzol . .	$C_6H_4Br_2$	$-1^0$	$224^0$	
[1,3]-(m)-Dibrombenzol . .	. . . .	$+1^0$	$219^0$	
[1,4]-(p)-Dibrombenzol . .	. . . .	$89^0$	$219^0$	
[1,2,3]-(v)-Tribrombenzol .	$C_6H_3Br_3$	$87^0$	—	
[1,2,4]-(as)-Tribrombenzol .	. . . .	$44^0$	$275^0$	
[1,3,5]-(s)-Tribrombenzol .	. . . .	$119^0$	$278^0$	
[1,2,3,4]-(v)-Tetrabrombenzol	$C_6H_2Br_4$	—	—	
[1,2,3,5]-(as)-Tetrabrombenz.	. . . .	$98^0$	$329^0$	
[1,2,4,5]-(s)-Tetrabrombenzol	. . . .	$175^0$	—	
Pentabrombenzol . . . .	$C_6HBr_5$	$260^0$	—	
Hexabrombenzol . . . .	$C_6Br_6$	$\text{üb. } 315^0$	—	

Von den Dibrombenzolen entsteht beim Bromiren des Benzols in der Hitze hauptsächlich die p- und nur wenig der o-Verbindung (B. 10, 1345). Kennzeichnend für die Dibrombenzole ist, wie bei den Dichlorbenzolen das Verhalten beim Nitriren:

o-Dibrombenzol liefert [1,2]-Dibrom-4-nitrobenzol, Schmp. 58°.  
 m-Dibrombenzol „ 1) [1,3]-Dibrom-4-nitrobenzol, „ 61°, Hauptprod.  
 „ 2) [1,3]-Dibrom-2-nitrobenzol, „ 82°, Nebenprod.  
 p-Dibrombenzol „ [1,4]-Dibrom-2-nitrobenzol, „ 85°.

Die Entstehung der Tribrombenzole aus den drei Dibrombenzolen lehrte W. Körner zur Ableitung der Constitution der ersteren und letzteren verwerthen (S. 20). Das Hexabrombenzol entsteht auch durch Erhitzen von  $\text{CBr}_4$  auf 300°.

**Jodbenzole** werden nach Kekulé durch Erhitzen (200°) von Benzol, Jod und Jodsäure erhalten. Die Einwirkung verläuft für Benzol nach der Gleichung (A. 137, 161):

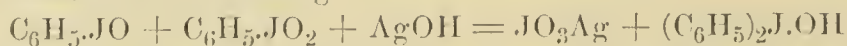


Häufiger sind dieselben aus den entsprechenden Amidoverbindungen mit Hülfe der Diazoverbindungen bereitet werden (S. 42):

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Jodbenzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$	−30°	188°
[1,2]-(o)-Dijodbenzol . . .	$\text{C}_6\text{H}_4\text{J}_2$	+27°	286°
[1,3]-(m)-Dijodbenzol . . .	. . .	40°	285°
[1,4]-(p)-Dijodbenzol . . .	. . .	129°	285°

**Jodoso- und Jodobenzol. Diphenyljodoniumbase.** Diese merkwürdigen Verbindungen sind von dem Phenyljodidchlorid ausgehend erhalten worden, in dem sich die beiden Chloratome an das Jod angelagert haben.

**Phenyljodidchlorid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JCl}_2$ , gelbe Nadeln, entsteht beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$  in  $\text{CHCl}_3$  oder  $\text{CCl}_4$ . Mit Alkalilauge geschüttelt liefert es **Jodosobenzol**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}$ , eine amorphe, gegen 210° explodirende Substanz, die beim Kochen mit Wasser in Jodbenzol und Jodobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{JO}_2$  übergeht, Jodobenzol explodiert bei 227–230° (Willgerodt, B. 26, 357, 1307, vgl. 1354, 2118; 27, 1790). Schüttelt man eine innige Verbindung von Jodoso- und Jodobenzol mit feuchtem Silberoxyd so geht es nach der Gleichung:

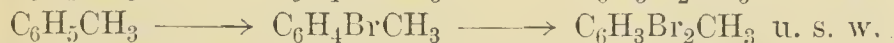
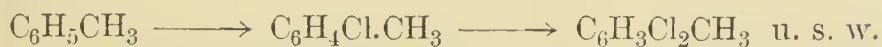


in **Diphenyljodoniumhydroxyd**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J.OH}$  über. Die freie Base ist noch nicht wasserfrei erhalten worden. Ihre wässrige Lösung reagiert stark alkalisch, hat aber beträchtlich schwächer basische Eigenschaften, als die Lösungen der Ammoniumbasen. Ihr jodwasserstoffsäures Salz, das **Diphenyljodoniumjodid**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J.J}$ , ist mit dem Jodbenzol polymer. Es bildet gelbliche Nadeln, die sich in Alkohol schwer lösen und bei 175–176° schmelzen unter Bildung von Jodbenzol (V. Meyer, B. 27, 1592; 28, R. 80).

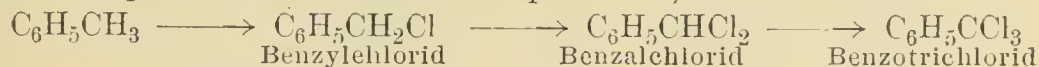
## B. Halogenabkömmlinge der Alkylbenzole.

Unter denselben Bedingungen, wie bei dem Benzol selbst, in der Kälte, bei Gegenwart von Jod,  $\text{MoCl}_5$  oder  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ , treten bei den Alkylbenzolen die Chlor- und Bromatome fast nur in den Benzolrest

ein, es entstehen aromatische Substitutionsproducte; z. B. liefert Toluol:



Dagegen wird beim Einleiten von Chlor und Brom in die siedenden Alkylbenzole fast nur Wasserstoff der Seitenkette ersetzt, es entstehen aliphatische Substitutionsproducte; z. B. liefert Toluol:



Verbindungen, die dem:



entsprechen und im Anschluss an die zugehörigen sauerstoffhaltigen Verbindungen:



abgehandelt werden, in die man sie leicht umwandeln, und aus denen man sie mit Phosphorpentachlorid darstellen kann.

Im Sonnenlicht wirken Chlor und Brom auch in der Kälte auf die aliphatische Seitenkette substituierend (B. **20**, R. 530). Isopropylbenzol wird durch Chlor in der Siedehitze in p-Chlorisopropylbenzol umgewandelt (B. **26**, R. 771).

Die beiden anderen Methoden, die für die Gewinnung von Halogenabkömmlingen des Benzols in Betracht kommen: Einwirkung von Halogenphosphorverbindungen auf Oxybenzole und Umwandlung entsprechender Diazoverbindungen, liefern im Benzolrest halogensubstituierte Alkylbenzole. Natürlich kann sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen Rest desselben Alkylbenzols eine Substitution stattfinden. Immer sind die in die Seitenkette eingetretenen Halogenatome reactionsfähig, tauschen sich leicht gegen Radicale aus, während die in den Benzolrest eingetretenen Halogenatome eine sehr feste Bindung besitzen. Die aromatischen Monohalogenabkömmlinge der Alkylbenzole, besonders die Bromalkylbenzole, werden vielfach zum Aufbau höherer Alkylbenzole nach der von Fittig entdeckten Methode (S. 33) benutzt. Besonders wichtig für die Erkenntniss der Constitution ist die Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen, wodurch man auch die in den Seitenketten etwa vorhandenen Halogenatome ermitteln kann (S. 36).

Mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung oder mit Jodwasserstoffsäure werden die Halogene durch Wasserstoff ersetzt.

Von den ungemein zahlreichen, hierher gehörigen aromatischen Halogensubstitutionsproducten der Alkylbenzole mögen zunächst als einfachste Vertreter die Monohalogenoluole übersichtlich zusammengestellt werden:



Name	Formel	Schmp.	Sdep.
[1,4]-p-Fluortoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{Fl}$	—	117°
[1,2]-o-Chlortoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{Cl}$	—34°	156°
[1,3]-m-Chlortoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{Cl}$	—48°	150°
[1,4]-p-Chlortoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{Cl}$	+ 7°	163°
[1,2]-o-Bromtoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{Br}$	—26°	181°
[1,3]-m-Bromtoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{Br}$	—40°	183°
[1,4]-p-Bromtoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{Br}$	+28°	184°
[1,2]-o-Jodtoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{J}$	—	204°
[1,3]-m-Jodtoluol .	$\text{CH}_2[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{J}$	—	204°
[1,4]-p-Jodtoluol .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{J}$	35°	211°

Das p-Fluortoluol ist nach derselben Methode wie das Fluorbenzol dargestellt worden. Beim Chloriren und Bromiren von Toluol in der Kälte oder bei Gegenwart von Jod oder  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  entstehen Para- und Orthoverbindungen in nahezu gleich grossen Mengen. Man kann das p-Chlortoluol von der o-Verbindung durch Erhitzen mit Schwefelsäure auf 150° trennen, wodurch die o-Verbindung in eine Sulfosäure übergeht.

Rein gewinnt man die sämtlichen Monochlor-, Monobrom- und Monojodtoluole durch Zersetzung der aus den drei Amidotoluolen oder Toluidinen erhaltenen Diazoverbindungen (S. 45). Leicht zugänglich sind o- und p-Toluidin aus den entsprechenden Nitrotoluolen (S. 52). Das m-Bromtoluol hat man auch so gewonnen, dass man Acet-p-toluidin bromirte zu m-Brom-acet-p-toluidin und hierauf die Amidogruppe durch Wasserstoff ersetzte (S. 35).

Das m-Chlortoluol ist auch aus dem 3-Methyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen (I, 319), in das der Methylendiacetessigester sich leicht umwandeln lässt, dargestellt worden, indem man zunächst mit Phosphorpentachlorid Tetrahydro-m-dichlortoluol bereitete, das sich in HCl und Dihydro-m-chlortoluol spaltet. Brom entzieht diesem Körper 2 Wasserstoffatome, es entsteht m-Chlortoluol (B. 27, 3019):



Geht man vom Aethylidendiacetessigester aus, so erhält man [1,3,5]-Chlor-m-xytol.

Die dem p-Jodtoluol entsprechende Jodoso- und Jodoverbindung ist bekannt (B. 26, 358; 27, 1903).

Für die Halogentoluole ist ihre Umwandlung in feste Nitrohalogentoluole und ihre Oxydation zu den Halogenbenzoësäuren von bekannter Constitution kennzeichnend. Chromsäure oxydirt die m- und p-Halogentoluole zu den entsprechenden Carbonsäuren, sie verbrennt dagegen die o-Halogentoluole vollständig. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure, durch Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium werden alle drei Isomere, auch die Orthoverbindungen, in Carbonsäuren übergeführt.

*Aromatische Dihalogentoluole* mit gleichartigem Halogen sind 6 Isomere möglich. Die 6 isomeren Dichlortoluole sind bekannt, sie sind isomer mit dem Benzalchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  und den drei Chlorbenzylchloriden  $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ . Auch die 6 isomeren Dibromtoluole sind sämtlich dargestellt worden. Pentabromtoluol entsteht aus Suberan und Brom (S. 10).

Die nachstehende Zusammenstellung enthält die leicht zugänglichen Bromderivate von Polymethylbenzolen:

Name	Schmp.	Sdep.
[1,2,4]-Brom-o-xylol . . . . .	—2°	214°
[1,3,4]-Brom-m-xylol . . . . .	—	203°
[1,4,2]-Brom-p-xylol . . . . .	+9°	200°
Tribromhemimellithol (S. 36) . . . . .	245°	—
[1,2,4,3]-Monobrompseudocumol (S. 36) .	—	237°
[1,2,4,3,6]-Dibrompseudocumol . . . . .	64°	293°
Tribrom-pseudocumol . . . . .	224°	—
Monobrom-mesitylen (S. 36) . . . . .	—1°	225°
Dibrom-mesitylen . . . . .	+60°	285°
Tribrom-mesitylen . . . . .	224°	—
Monobrom-prehnitol (S. 37) . . . . .	30°	265°
Dibrom-prehnitol . . . . .	210°	—
Monobrom-isodurolo (S. 37) . . . . .	—	253°
Dibrom-isodurolo . . . . .	209°	—
Monobrom-durolo (S. 37) . . . . .	61°	262°
Dibrom-durolo . . . . .	199°	317°
Brompentamethylbenzol . . . . .	160°	289°

Bemerkenswerth ist ferner, dass conc. Schwefelsäure auch Bromatome, ähnlich wie Alkylgruppen (S. 34) zu übertragen vermag; so wird durch conc. Schwefelsäure Monobromdurolo zunächst in Dibromdurolo und Durolo umgewandelt (B. 25, 1526).

### 3. Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe,

in denen der stickstoffhaltige Rest durch Stickstoffbindung mit dem Benzolkern zusammenhängt.

Man kann diese Verbindungen nach der Zahl der in den Resten enthaltenen Stickstoffatome eintheilen. Die erste Klasse bilden die Verbindungen, deren stickstoffhaltige Gruppen nur ein Stickstoffatom enthalten. An die Spitze stellen wir die für die Benzolderivate überhaupt so charakteristischen *Nitro*verbindungen, die stickstoffhaltigen Ausgangskörper zur Gewinnung der folgenden Gruppen. An sie reihen sich die *Amido*verbindungen, zu denen die Generatoren zahlreicher Theerfarbstoffe und therapeutisch wichtiger aromatischer Verbindungen gehören. Den Uebergang zwischen beiden Gruppen bilden die *Nitroso*- und die  $\beta$ -*Hydroxylamin*verbindungen.

Die zweite Klasse bilden die Verbindungen, deren stickstoffhaltigen Reste zwei und mehr miteinander verbundene Stickstoffatome enthalten. Zwei Stickstoffatome enthalten die *Nitroamine*,

die *Nitroso- $\beta$ -hydroxylamine*, die *Nitrosamine*, die *Azoxyverbindungen*, die *Hydrazine*, die *Diazo-* und die *Azoverbindungen*. Drei Stickstoffatome enthalten die *Nitrosohydrazine*, die *Diazoamidoverbindungen* und die *Azoimidoverbindungen*; vier Stickstoffatome die *Diazohydrazido-* oder *Buzylenverbindungen* und die *Tetrazone*; fünf Stickstoffatome die *Disazoamidoverbindungen*.

Die Kenntniss einiger dieser Körperklassen ist auch für die Chemie der anorganischen Stickstoffverbindungen von der grössten Bedeutung geworden. Denken wir uns diese 17 Gruppen aromatischer Stickstoffverbindungen von den anorganischen Stickstoffverbindungen abgeleitet, deren Formel wir beim Ersatz der aromatischen Reste durch Wasserstoff erhalten, so kommen von den 17 Formeln sieben bereits in freiem Zustande oder in Form anorganischer Verbindungen bekannten Körpern zu, sie sind in der nachfolgenden Uebersicht fett gedruckt:

1. Nitroverbindungen . . . .	abgeleitet von	<b>H.NO<sub>2</sub></b>
2. Nitrosoverbindungen . . . .	" "	<b>H.NO</b>
3. $\beta$ -Hydroxylaminverbindungen	" "	<b>H.NHOH</b>
4. Amidverbindungen . . . .	" "	<b>H.NH<sub>2</sub></b>
5. Nitrosamine . . . . .	" "	<b>H.NH.NO<sub>2</sub></b>
6. Nitroso- $\beta$ -hydroxylamine . .	" "	H.N(OH).NO
7. Nitrosamine . . . . .	" "	H.NH.NO
8. Azoxyverbindungen . . . .	" "	H.N <sup>(1)</sup> \N.H
9. Hydrazine . . . . .	" "	<b>H.NH.NH<sub>2</sub></b>
10. Diazoverbindungen . . . .	" "	H.N=N.OH
11. Azoverbindungen . . . . .	" "	H.N=N.H
12. Nitrosohydrazine . . . . .	" "	H.N(NO).NH <sub>2</sub>
13. Diazoamidoverbindungen .	" "	H.N=N.NH <sub>2</sub>
14. Azoimidoverbindungen . .	" "	<b>H.N<math>\begin{smallmatrix} \nearrow N \\ \searrow N \end{smallmatrix}</math></b>
15. Diazohydrazo- oder Buzylenverb.	" "	H.N=N.NH.NH <sub>2</sub>
16. Tetrazone . . . . .	" "	H.NH.N=N.NH.H
17. Disdiazamidoverbindungen	" "	H.N=N.NH.N=N.N.H

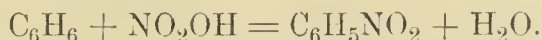
Die ersten drei Gruppen werden in der vorstehenden Reihenfolge abgehandelt. An die  $\beta$ -Hydroxylamine (3) schliessen sich die Nitroso- $\beta$ -hydroxylamine (6). Es folgen die Amidverbindungen (4), die Nitrosamine (7), die Nitrosamine (5), die Diazoverbindungen (10), die Diazoamido- (13), die Disdiazamido- (17) und die Azoimidoverbindungen (14). Hieran reihen sich die Azoxy- (8) und Azoverbindungen (11). Den Schluss bilden die Hydrazine (9), die Nitrosohydrazine (12), die Tetrazone (16) und Diazohydrazo- oder Buzylenverbindungen (15). Für diese Anordnung sind die genetischen Be-



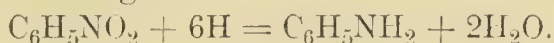
ziehungen der einzelnen Körperklassen zueinander maassgebend, die vor den rein systematischen den Vorrang beanspruchen.

### 1. Nitroderivate des Benzols und der Alkylbenzole.

Das Benzol und die Alkylbenzole, die am Kern stehende Wasserstoffatome enthalten, geben bei der Einwirkung von Salpetersäure leicht Nitroderivate:



In diesen mehr oder weniger gelblich gefärbten Verbindungen ist der Stickstoff der Nitrogruppe mit einem Kohlenstoffatom in unmittelbarer Bindung, wie im Nitromethan, denn es entstehen durch Reduction Amidoverbindungen:



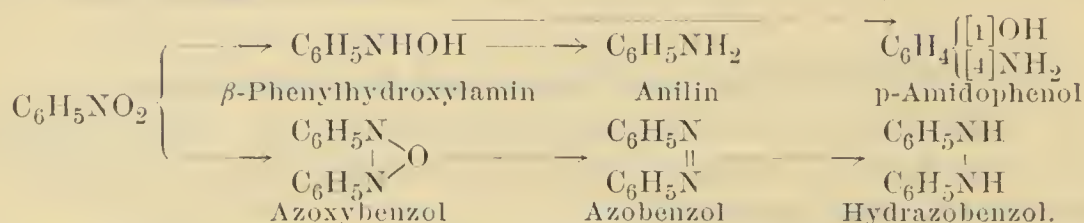
In dem vorhergehenden Abschnitt wurde mitgetheilt, dass man durch Chlor und Brom sämtliche Wasserstoffatome des Benzols ersetzen kann. Anders ist es bei der Einführung der Nitrogruppen. Leicht lassen sich die beiden ersten Nitrogruppen einführen, schwer die dritte, und es ist nicht gelungen, mehr als drei Nitrogruppen mit einem Benzolrest zu verbinden.

Energischer als Salpetersäure wirkt ein Gemenge von Salpetersäure (1 Th.) und Schwefelsäure (2 Th.), indem letztere Wasser entziehend wirkt; es entstehen hierbei meist Di- und Trinitroproducte. Eine gemässigte Nitrirung erzielt man, wenn man die Substanz zuerst in Eisessig löst. Je mehr Alkylgruppen ein Benzolkohlenwasserstoff enthält, um so leichter ist er nitrirbar. Die Entstehung von Nitrophenolen bei der Nitrirung von Benzolkohlenwasserstoffen erklärt sich durch die Annahme einer Addition der Salpetersäure an doppelte Bindungen des Benzolringes und Abspaltung von salpetriger Säure einer- und Wasser andererseits (B. 24, R. 721). Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure tritt die Nitrogruppe bei Alkylbenzolen in die aliphatische Seitenkette. Die so entstehenden Verbindungen werden später im Anschluss an die entsprechenden Alkohole abgehandelt (B. 27, R. 193).

Eigenschaften und Verhalten. Die Nitrokohlenwasserstoffe lösen sich nur sehr wenig in Wasser, aber sie sind in concentrirter Salpetersäure löslich und werden aus dieser Lösung durch Wasser gefällt. Leicht lösen sie sich in Alkohol, Aether, Eisessig u. a. m. Die Nitroproducte zeigen meist einen höheren Schmelzpunkt als die entsprechenden Bromderivate.

Besonders wichtig ist die leichte Reductionsfähigkeit der Nitroverbindungen. Als Zwischenproducte der Reduction zu Amidoverbindungen hat man die  $\beta$ -Phenylhydroxylamine (S. 54) festgehalten. Wie zwei Ketonmoleküle bei der Reduction zu einem Pinakonmolekül zusammentreten, so vereinigen sich bei der Reduction mit alkoholischer Kalilauge zwei Nitrobenzolmoleküle unter Sauerstoffabgabe zu Azoxybenzol, das leicht zu Azo- und Hydrazobenzol

reducirt werden kann. Diese genetischen Beziehungen veranschaulicht das Schema:



Bei der elektrolytischen Reduction der Nitrokörper entstehen Amidophenole durch Umlagerung der unbeständigen  $\beta$ -Phenylhydroxylamine.

Die leichte Reducirbarkeit der Nitroverbindungen zu Körpern, von welchen viele vor allem in der Theerfarbenfabrikation die mannigfaltigste Verwendung finden, verschaffen ihnen die Bedeutung wichtiger und unentbehrlicher Zwischenproducte.

Durch Oxydation mit alkalischer Ferridecyankaliumlösung werden die Polynitrokohlenwasserstoffe in Polynitrophenole umgewandelt.

**Nitrobenzole.** Die Schmelzpunkte und Siedepunkte der bekannten sechs Nitrobenzole enthält die nachfolgende Zusammenstellung:

Name	Formel	Schmp.	Sdep.
Nitrobenzol . . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	+3°	205°
[1,2]-, o-Dinitrobenzol .	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$	116°	319° (773 mm)
[1,3]-, m-Dinitrobenzol .	. . . . .	90°	303° (771 mm)
[1,4]-, p-Dinitrobenzol .	. . . . .	172°	299° (777 mm)
[1,2,4]-, as-Trinitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3$	57°	—
[1,3,5]-, s-Trinitrobenzol .	. . . . .	121°	--

**Nitrobenzol**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$  wurde 1834 von Mitscherlich (Pogg. Ann. **31**, 625) entdeckt bei der Behandlung von Benzol mit Salpetersäure. Es bildet sich auch bei der Oxydation von Anilin (S. 59). Technisch wird es in grossem Maassstabe dargestellt und meist auf Anilin und auf Azobenzol verarbeitet. Zur technischen Darstellung des Nitrobenzols lässt man unter Rühren ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zu Benzol fliessen, das sich in gusseisernen Cylindern befindet (s. G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers).

Das Nitrobenzol ist eine schwach gelbliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die ähnlich wie Benzaldehyd oder Bittermandelöl riecht, in verdünnter wässriger Lösung süß schmeckt (B. **27**, 1817), das spec. Gew. 1,20 bei 20° besitzt und giftig wirkt, besonders wenn der Dampf eingeathmet wird. Ausser in der Farbentechnik wird das Nitrobenzol auch in der Riechstofftechnik verwendet, um Seifen den Geruch nach Bittermandelöl zu ertheilen (*unächtes Bittermandel-*

öl, *Mirbanöl*). Im Laboratorium dient es manchmal als Lösungsmittel. Das Verhalten des Nitrobenzols bei der Reduction wurde oben bereits besprochen (S. 49); das technisch wichtigste Product derselben ist das Anilin (S. 58). Das Nitrobenzol dient bei verschiedenen wichtigen Reactionen als Oxydationsmittel (s. *Rosanilin* und *Chinolin*).

**Dinitrobenzole**  $C_6H_4(NO_2)_2$ : Schmp. und Sdep. s. o. Kocht man Benzol längere Zeit mit rauchender Salpetersäure oder erwärmt kurze Zeit mit Salpetersäure und Schwefelsäure, so entsteht hauptsächlich m-Dinitrobenzol neben der in Alkohol leichter löslichen o- und p-Dinitroverbindung (B. 7, 1372). Die Metaverbindung wird in der Farbstofftechnik zur Bereitung von m-*Phenylendiamin* verwendet.

Das p-Dinitrobenzol gewinnt man auch aus dem p-*Chinondioxim* (s. d.) durch Oxydation, das o-Dinitrobenzol aus den Rückständen von der m-Dinitrobenzolvereitung durch Lösen in dem zweifachen Gewicht siedender Salpetersäure und Eingiessen in das fünf- bis sechsfache Volum kalter Salpetersäure, wodurch sich das o-Dinitrobenzol in Krystallen abscheidet (B. 26, 266).

Die Dinitrobenzole sind der halbseitigen Reduction fähig zu Nitroanilinen (s. d.), die den genetischen Zusammenhang der Phenylendiamine mit den Dibrombenzolen und den Benzoldicarbonsäuren oder Phtalsäuren vermitteln (S. 20).

Ortho-dinitrobenzol krystallisirt in Tafeln, liefert mit Natronlauge gekocht o-Nitrophenol, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt o-Nitranilin; ähnlich verhalten sich andere aromatische o-Dinitroverbindungen.

**Meta-dinitrobenzol** bildet mit Ferridecyankalium und Natronlauge erwärmt  $\alpha$ - oder [1,OH,2,4]-Dinitrophenol und  $\beta$ - oder [1,OH,2,6]-Dinitrophenol. Durch alkoholisches Cyankalium wird eine  $NO_2$  Gruppe durch Aethoxyl ersetzt unter gleichzeitigem Eintritt einer Cyangruppe: es entsteht [2]-Nitro-[6]-aethoxybenzonitril (B. 17, R. 19).

**Para-dinitrobenzol**, farblose Nadeln.

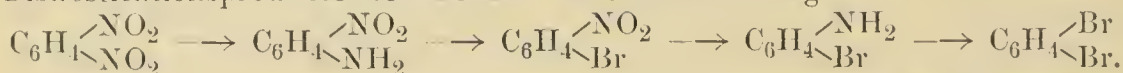
m- und p-Dinitrobenzol liefern mit Naphtalin additionelle Verbindungen (B. 16, 234). Durch Erhitzen der Dinitrobenzole mit Chlor oder Brom auf 200° werden die Nitrogruppen ganz oder theilweise durch Halogene ersetzt (B. 24, 3749).

**Trinitrobenzole**. Schmp. s. o. [1,3,5]-, s-Trinitrobenzol entsteht aus m-Dinitrobenzol, [1,2,4]-, as-Trinitrobenzol aus p-Dinitrobenzol beim Erhitzen mit Salpetersäure und Pyroschwefelsäure auf 180°. Das s-Trinitrobenzol lässt sich zu Pikrinsäure oder [1,OH,2,4,6]-Trinitrophenol oxydiren; das s-Trinitrobenzol bildet mit Anilin, Naphtalin u. a. m. additonelle Verbindungen (B. 13, 2346; 16, 234).

**Nitrohalogenbenzole**. Bildungsweisen: 1) Beim Nitriren von Cl-, Br-, J-benzol entstehen überwiegend p- neben o-Mononitrohalogenbenzolen. 2) Durch Behandeln der Dinitrobenzole mit Brom oder Chlor kann eine Nitrogruppe durch Halogen ersetzt werden. 3) Oder man verwandelt die Dinitrobenzole in Nitraniline und ersetzt die Amidogruppe mittelst der Diazoverbindungen durch Halogene. 4) Die Nitrophenole liefern mit  $PCl_5$ : Chlornitrobenzole.



Die Halogennitrobenzole vermitteln den Uebergang von den Dinitro-, Nitroamido-, Diamido- zu den Halogenamido- und Dihalogenbenzolen, sie sind daher für die Erkenntniss der Zusammengehörigkeit der verschiedenen Disubstitutionsproducte des Benzols besonders wichtig:



Nachstehend sind die Schmelzpunkte der isomeren Mononitrochlor-, brom- und jodbenzole angegeben:

	[1,2]	[1,3]	[1,4]
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}(\text{NO}_2)$	32,5 <sup>0</sup>	44,4 <sup>0</sup>	83 <sup>0</sup>
$\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{NO}_2)$	41,5 <sup>0</sup>	56 <sup>0</sup>	126 <sup>0</sup>
$\text{C}_6\text{H}_4\text{J}(\text{NO}_2)$	49 <sup>0</sup>	33 <sup>0</sup>	171 <sup>0</sup>

Meta-chlornitrobenzol kommt in 2 phys. Modificationen vor: nach dem Schmelzen rasch abgekühlt schmilzt es schon bei 23,7<sup>0</sup>, nach kurzer Zeit verwandelt es sich in die bei 44,2<sup>0</sup> schmelzende stabile Modification.

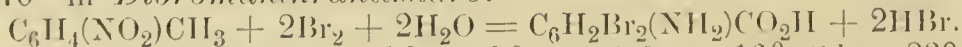
Von den zahlreichen bekannt gewordenen Nitrohalogenbenzolen sei noch das in drei einander sehr ähnlichen Modificationen erhaltene [1,Cl,3,4]-Dinitrochlorbenzol, Schmp. 36,3<sup>0</sup>, 37<sup>0</sup> und 38<sup>0</sup>, hervorgehoben (B. 9, 760) und das

[1,3,5,4,Cl]-Trinitrochlorbenzol, Pikrylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}(\text{NO}_2)_3$ , Schmp. 83<sup>0</sup>, aus Pikrinsäure mittelst  $\text{PCl}_5$ . Giebt mit wässrigem Ammoniak Pikramid  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_3$ ; beim Kochen mit Soda entsteht Pikrinsäure. In einem Monohalogennitrobenzol wird das Halogen immer leichter austauschbar, je mehr  $\text{NO}_2$  Gruppen eintreten. Pikrylchlorid nähert sich in seinem Verhalten den Säurechloriden.

**Nitrotoluole.** [1,2]-, o-Nitrotoluol  $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{NO}_2$ , Schmp. 10,5<sup>0</sup>, Sdep. 218<sup>0</sup>, und [1,4]-, p-Nitrotoluol  $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NO}_2$ , Schmp. 54<sup>0</sup>, Sdep. 230<sup>0</sup>, entstehen durch Nitriren von Toluol, sie werden durch fractionirte Destillation getrennt und liefern reducirt die technisch wichtigen Toluidine. Nitriert man bei -55<sup>0</sup>, so entsteht 5,5 mal so viel p- als o-Nitrotoluol (B. 26, R. 362), auch bei höherer Temperatur wird mit rauchender Salpetersäure vorherrschend p-Nitrotoluol erhalten, während Salpeterschwefelsäure bei niedriger Temperatur gegen 66 pct. o-Nitrotoluol liefert.

Bei weiterer Nitrirung von o- und p-Nitrotoluol entstehen: [2,4]-Dinitrotoluol, Schmp. 70<sup>0</sup>, [2,5]-Dinitrotoluol, Schmp. 48<sup>0</sup> (B. 21, 433; 22, 2679) und [2,4,6]-Trinitrotoluol, Schmp. 82<sup>0</sup>.

Sehr merkwürdig ist die Umwandlung von o-Nitrotoluol durch Brom bei 170<sup>0</sup> in *Dibromanthranilsäure*:



[1,3]-, m-Nitrotoluol  $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{NO}_2$ , Schmp. 16<sup>0</sup>, Sdep. 230<sup>0</sup>, entsteht, wenn man Acet-p-toluidin  $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NHCOCH}_3$  nitriert und die Amidgruppe durch Wasserstoff ersetzt (B. 22, 831). Bei weiterer Nitrirung von m-Nitrotoluol entsteht [3,4]-Dinitrotoluol, Schmp. 61<sup>0</sup>, und [3,5]-Dinitrotoluol, Schmp. 92<sup>0</sup> (B. 27, 2209).

**Nitroproducte anderer Alkylbenzole.** Bei der Leichtigkeit, mit der die aromatischen Nitroverbindungen entstehen, eignen sich viele zur Erkennung und zum Nachweis ihrer Grundkohlenwasserstoffe. Einige derselben werden im Nachfolgenden zusammengestellt:

[4]-Nitro-o-xylol  $\text{NO}_2[4]\text{C}_6\text{H}_3[1,2](\text{CH}_3)_2$ , Schmp.  $29^\circ$  (B. **17**, 160; **18**, 2670).  
 [2,4]-Dinitro-m-xylol, Schmp.  $82^\circ$ . [2,6]-Dinitro-m-xylol, Schmp.  $93^\circ$ .  
 [2,4,6]-Trinitro-m-xylol, Schmp.  $182^\circ$  (B. **17**, 2424).  
 [2]-Nitro-p-xylol, Sdep.  $239^\circ$  (B. **18**, 2680). [2,6]-Dinitro-p-xylol, Schmp.  $123^\circ$  und [2,3]-Dinitro-p-xylol, Schmp.  $93^\circ$ , bilden eine Doppelverbindung vom Schmp.  $99^\circ$  (B. **15**, 2304). [2,3,6]-Trinitro-p-xylol, Schmp.  $137^\circ$  (B. **19**, 145).

Nitromesitylen  $\text{NO}_2[2]\text{C}_6\text{H}_2[1,3,5](\text{CH}_3)_3$ , Schmp.  $44^\circ$ . Dinitromesitylen, Schmp.  $86^\circ$ . Trinitromesitylen, Schmp.  $232^\circ$ .

[3,5,6]-Trinitro-pseudocumol  $(\text{NO}_2)_3[3,5,6]\text{C}_6[1,2,4](\text{CH}_3)_3$ , Schmp.  $185^\circ$ .  
 [4,5,6]-Trinitro-v-trimethylbenzol  $(\text{NO}_2)_3[4,5,6]\text{C}_6[1,2,3](\text{CH}_3)_3$ , Schmp.  $209^\circ$  (B. **19**, 2517).

Nitroperhnitol  $\text{NO}_2[5]\text{C}_6\text{H}[1,2,3,4](\text{CH}_3)_4$ , Schmp.  $61^\circ$  (B. **21**, 905). Dinitroperhnitol, Schmp.  $178^\circ$ . Dinitro-isodurool  $(\text{NO}_2)_2[4,6]\text{C}_6[1,2,3,5](\text{CH}_3)_4$ , Schmp.  $156^\circ$ . Dinitrodurol  $(\text{NO}_2)_2[3,6]\text{C}_6[1,2,4,5](\text{CH}_3)_4$ , Schmp.  $205^\circ$ .

[2,4,6]-Trinitro-*ip*-butyltoluol  $(\text{NO}_2)_3[2,4,6]\text{C}_6\text{H}[1]\text{CH}_3[3]\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , Schmp.  $96-97^\circ$ , riecht intensiv nach Moschus und wird als künstlicher Moschus in den Handel gebracht (B. **24**, 2832).

### Substitutionsregelmässigkeiten.

Bildung der Diderivate. Beim Chloriren und Bromiren von Benzol und Toluol, beim Nitriren von Monohalogenbenzolen und von Toluol werden fast nur p- und o-Derivate gebildet, während beim Nitriren von Benzol hauptsächlich m-Dinitrobenzol entsteht. Wie Toluol verhalten sich Phenol, Anilin u. a. m.: es entstehen zunächst p- und o-Derivate. Hauptsächlich m-Verbindungen liefern dagegen Benzolsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ , Benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ , Benzaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , Benzonitril  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$ , Acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  und einige andere Verbindungen mit sog. negativen Seitengruppen. Die in den Monoderivaten vorhandenen Substituenten üben also einen bestimmenden Einfluss aus auf den Ort, an dem die weitere Substitution stattfindet. Dabei ist es nicht gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Substituenten einführt. Aus Chlorbenzol entsteht beim Nitriren hauptsächlich p-Nitrochlorbenzol, während beim Chloriren von Nitrobenzol hauptsächlich m-Nitrochlorbenzol erhalten wird.

Ueber die Abhängigkeit der Substitutionsvorgänge von der Atom- und Radicalgrösse der Substituenten s. B. **23**, 130.

Regel von Crum Brown und J. Gibson: Wenn die Wasserstoffverbindung des Atoms oder Radicals, welches im Monoderivat in den Benzolkern getreten ist, nicht direct, d. h. in einer Operation, zu der entsprechenden Hydroxylverbindung oxydirt werden kann, so entstehen bei weiterer Substitution o- und p-Derivate, im anderen Fall m-Derivate (B. **25**, R. 672).

Bildung der Triderivate. Bei dem weiteren Substituiren: Chloriren, Nitriren der Ortho- und Para-derivate treten die substituierenden Gruppen in die Para- resp. Orthostellung, so dass aus den Diderivaten [1,2] und [1,4] dieselben Triderivate [1,2,4] gebildet werden (A. **192**, 219).

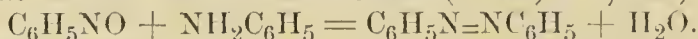


Aus den Meta-diderivaten [1,3] werden [1,3,4]- und [1,2,3]-Triderivate erhalten. Sind beide Substituenten Gruppen von stark saurem Charakter, wie in m-Dinitrobenzol, so entstehen [1,3,5]-Derivate.

Bildung der Tetraderivate. Wird ein unsymm. Triderivat [1,2,4] weiter substituiert, so werden gewöhnlich unsymm. Tetraderivate [1,2,4,6] gebildet. Aus Anilin  $C_6H_5NH_2$ , Phenol  $C_6H_5OH$  etc. entstehen Trichlor- und Trinitrokörper, wie  $C_6H_2Cl_3NH_2$  und  $C_6H_2(NO_2)_3NH_2$  [1,2,4,6]  $-NH_2$  oder  $-OH$  in [1], in denen die eingetretenen Gruppen sich zueinander in der Metastellung [2,4,6 = 1,3,5] befinden. Eliminirt man in ihnen die Gruppen OH und  $NH_2$ , so erhält man symm. Triderivate  $C_6H_3X_3$  [1,3,5].

## 2. Nitrosoderivate des Benzols und der Alkylbenzole.

**Mononitrosobenzol**  $C_6H_5NO$ , Schmp.  $68^0$ , entsteht 1) durch Oxydation von Diazobenzolchlorid in eiskalter alkalischer Lösung, mit Ferridcyankalium oder  $MnO_4K$  neben Diazobenzolsäure, Azobenzol und Diphenyl. 2) Aus Diazobenzolperbromid beim Behandeln mit Alkalien (B. 27, 1273). 3) Durch Destillation von Azoxybenzol (B. 27, 1182). Es bildet farblose Krystalle, die unzersetzt zu einer grünen Flüssigkeit schmelzen, sehr flüchtig sind und sich auch mit grüner Farbe lösen, z. B. in Aether. Mit Anilin in Eisessig setzt es sich um zu Azobenzol (B. 26, 473, 483):



**p-Dinitrosoderivate** entstehen durch Oxydation der p-Chinondioxime in alkalischer Lösung mit Ferridcyankalium, z. B.:

**p-Dinitrosotoluol**  $CH_3[1]C_6H_3[2,5](NO)_2$ , Schmp.  $133^0$ , aus Tolu chinondioxim  $CH_3C_6H_3(NO)_2$ , gelbe, erstickend chinonartig riechende Nadeln, die durch rauchende Salpetersäure in p-Dinitrotoluol, durch salzsaures Hydroxylamin in Toluchinondioxim umgewandelt werden (B. 21, 734, 3319).

## 3. $\beta$ -Alkylhydroxylamine.

**$\beta$ -Phenylhydroxylamin**  $C_6H_5NHOH$ , Schmp.  $81^0$ , entsteht durch Reduction von Nitrosobenzol, durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure, oder von Zinkstaub und Wasser auf Nitrobenzol, in letzterem Falle neben Anilin, Azoxybenzol und Azobenzol (B. 27, 1432). Es reducirt ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung. Durch den Luftsauerstoff wird es in wässriger Lösung rasch zu Azoxybenzol, durch Schwefelsäure und Bichromat zu Nitrosobenzol oxydirt. Mineralsäuren lagern das  $\beta$ -Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol um. Chlorhydrat, weisse Krystallflocken aus Aether gefällt.

$\beta$ -o-Tolylhydroxylamin, Oel.  $\beta$ -m-Tolylhydroxylamin, Schmp.  $68^0$ .  $\beta$ -p-Tolylhydroxylamin, Schmp.  $94^0$ , geht mit heisser, verdünnter Schwefelsäure in Berührung in p-Toluhydrochinon über. Durch Oxydation geben die drei  $\beta$ -Tolylhydroxylamine die entsprechenden Nitrosoverbindungen (B. 28, 245, R. 156).

## 4. Nitroso- $\beta$ -alkylhydroxylamine<sup>1)</sup>.

**$\beta$ -Phenylhydroxylnitrosamin**  $C_6H_5N(OH).NO$ , Schmp.  $59^0$ , isomer mit Diazobenzolsäure (S. 84), entsteht aus der eiskalten salzsauren  $\beta$ -Phenylhydroxylaminlösung mit Natriumnitritlösung (B. 27, 1548).

<sup>1)</sup> Alkyl abgekürzt statt Alkylphenyl  $C_nH_{2n+1}C_6H_4$  (Bamberger).

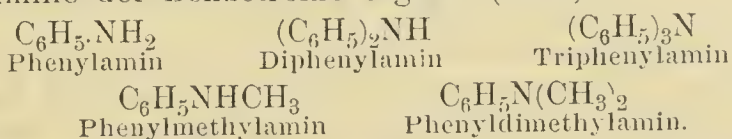


### 5. Amidoderivate oder Aniline.

Die aromatischen Amidoverbindungen leiten sich durch Ersatz von Wasserstoff durch Amidogruppen von dem Benzol und den Alkylbenzolen ab:



Andererseits kann man dieselben als Derivate des Ammoniaks auffassen, woraus sich die Existenz primärer, secundärer und tertiärer Amine der Benzolreihe ergibt (S. 62):



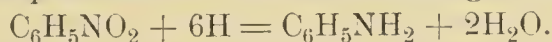
Wird dagegen Wasserstoff in den Seitenketten der Homologen des Benzols durch die Amidogruppe ersetzt, so entstehen die wahren Analoga der Amine der Fettreihe, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$  Benzylamin, welche im Anschluss an die entsprechenden Alkohole betrachtet werden.

#### A. Primäre Phenylamine.

Bildungsweisen der primären Amine, deren Amidogruppen mit dem Benzolkern verbunden sind, die wir als primäre Phenylamine bezeichnen:

##### 1. Reductionsreactionen:

1) Diese Amidoderivate werden fast ausschliesslich durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen dargestellt:



Als Zwischenproducte der Reduction werden unter geeigneten Bedingungen die  $\beta$ -Phenylhydroxylamine erhalten (S. 54).

Die wichtigsten Reductionsmethoden sind folgende:

a) Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung (Zinin 1842):

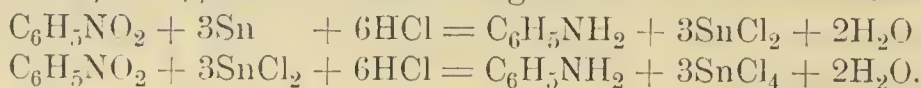


Bei den Polynitroverbindungen wird leicht nur eine Nitrogruppe in dieser Weise reducirt, es entstehen Nitroamidoverbindungen.

In den Chlornitrobenzolen wird durch Schwefelammonium nur dann die Nitrogruppe reducirt, wenn dieselbe nicht neben Chlor oder eine andere Nitrogruppe gelagert ist; im anderen Falle wird Chlor oder die Nitrogruppe durch Schwefel oder SH ersetzt (B. 11, 1156, 2056).

b) Einwirkung von Zink und Salzsäure auf die alkoholische Lösung der Nitrokörper (A. W. Hofmann); Einwirkung von Eisenfeile und Essigsäure oder Salzsäure (Béchamp 1852). Letztere Methode: Eisen und Salzsäure, wird namentlich in der Technik zur Darstellung von Anilin, o- und p-Toluidin angewandt. Die Erklärung des Verlaufes dieser Reaction vgl. bei Anilin S. 59.

c) Einwirkung von Zinn und Salzsäure (Roussin) oder Essigsäure (B. **15**, 2105); oder einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure:



Die letztere Reaction kann zur quantitativen Bestimmung der Nitrogruppen dienen. Versetzt man die alkoholische Lösung einer Polynitroverbindung mit einer alkoholischen salzsauren Lösung der berechneten Menge  $\text{SnCl}_2$ , so hat man es in der Hand, eine schrittweise Reduction herbeizuführen. Bei *o*-, *p*-, [2,1]-Dinitrotoluol wird auf diese Weise die [4]- $\text{NO}_2$ -Gruppe reducirt, während mit alkoholischem Schwefelammonium die [2]- $\text{NO}_2$ -Gruppe der Reduction unterliegt (B. **19**, 2161).

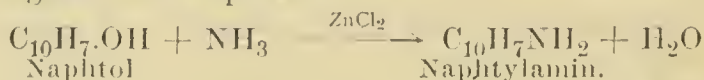
In manchen Fällen sind noch folgende Reductionsmittel mit Vortheil verwendet worden: d) Arsenigsäures Natrium (J. pr. Ch. [2] **50**, 563), e) Zinkstaub in alkoholischer oder ammoniakalischer Lösung. f) Zur Reduction wasserlöslicher Nitrokörper dient Ferrosulfat mit Barytwasser (B. **24**, 3193) oder Ammoniak (B. **15**, 2294).

2) Durch Reduction von Nitrosoverbindungen, s. Nitrosobenzol (S. 54) und Nitrosodimethylanilin (S. 80).

3) Durch Reduction von Hydrazoverbindungen und Hydrazinen (s. d.).

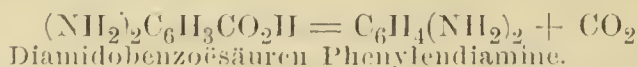
II. Austauschreactionen: 4) Durch Ersatz eines Halogenatoms oder einer Nitrogruppe, einer Hydroxyl- oder Alkoxygruppe durch die Amidogruppe. Diese Reactionen haben vorzugsweise Bedeutung für die Bereitung substituirtter primärer Phenylamine, denn die Monohalogen-derivate, Mononitrokohlenwasserstoffe und Phenole liefern mit Ammoniak erhitzt nur Spuren der Amidoderivate. Dagegen reagiren diese Körpergruppen um so leichter, je mehr Nitrogruppen ausserdem eingeführt sind. [1,2]-Chlor-, Bromnitrobenzol, [1,2]-Dinitrobenzol, [1,2]-Nitrophenol und seine Alkylester, [1,1]-Chlor- und Bromnitrobenzol, [1,1]-Nitrophenol und seine Alkylester geben mit Ammoniak erhitzt Nitroamidoverbindungen. Die [1,3]- oder Metaverbindungen reagiren nicht (B. **21**, 1541; A. **174**, 276).

Phenole können unmittelbar in primäre (und secundäre) Amine durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{NH}_3$  auf 300–350° (B. **16**, 2812; **17**, 2635; **19**, 2916; **20**, 1254) umgewandelt werden. Leichter als die Phenole reagiren die Naphtole:

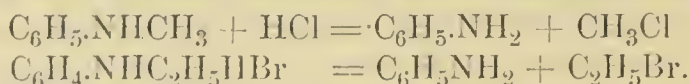


5) Durch Erhitzen der sulfonsauren Alkalien mit Amidnatrium  $\text{NH}_2\text{Na}$  (B. **19**, 902).

III. Abspaltungsreactionen: 6) Durch Erhitzen von Amidocarbonsäuren:



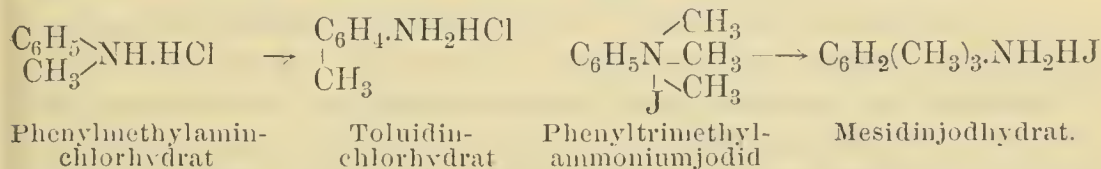
7) Durch Erhitzen von secundären und tertiären Aminen mit Salzsäure und aus Ammoniumbasen durch rasches Erhitzen für sich:



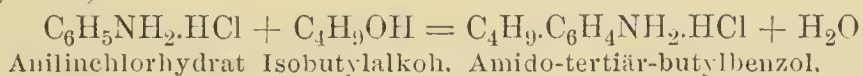
IV. Kernsynthesen:

8) Erhitzt man Anilin mit Chlormethyl, so entsteht zum Theil salzsaures Monomethylanilin, das sich bei höherer Temperatur

spaltet in Chlormethyl und Anilin (s. o.), bei noch höherer Temperatur (340°) wird durch Chlormethyl Wasserstoff im Benzolrest durch Methyl ersetzt, es entsteht Toluidinchlorhydrat; aus Phenyltrimethylammoniumjodid entsteht Mesidinjodhydrat:



Auf diesem Wege kann man secundäre und tertiäre aromatische Basen in isomere primäre verwandeln. Statt der halogenwasserstoffsäuren Salze der secundären und tertiären Basen kann man auch Salze primärer Basen mit geeigneten Alkoholen auf 300° erhitzen (B. 13, 1729):



Oder freie Basen mit Paraffinalkoholen und Chlorzink auf 250° (B. 16, 105).

Eigenschaften und Umwandlungen der Phenylamine. Die primären Amine sind eigenthümlich und nicht unangenehm riechende, farblose Verbindungen, die sich unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destilliren lassen. In Beziehung auf Salzbildung sind sie den Alkylaminen ähnlich (I, 163), allein sie sind weit schwächere Basen als die primären Alkylamine, sie reagiren nicht alkalisch und sind in Wasser wenig löslich, aber mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Der basische Charakter der primären Phenylamine wird durch Eintritt negativer Gruppen noch weiter abgeschwächt; die Salze der disubstituirten Aniline, wie  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{.NH}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{.NH}_2$ , werden durch Wasser zerlegt oder sind nicht existenzfähig. Die Verbindungen nähern sich in ihrem chemischen Verhalten den Carbonsäureamiden, wie die ihnen entsprechenden Oxyverbindungen Säuren sind.

Als Typus primärer Phenylamine wird das Anilin eingehend abgehandelt werden.

Einige allgemeine Reactionen der Amidogruppe sind die folgenden:

1) Alkalimetalle lösen sich beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung. Aus Anilin entstehen *Anilinkalium*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHK}$  und *Anilindikalium*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NK}_2$  (S. 60).

2) Halogenalkyle verbinden sich mit den Anilinen schliesslich zu *quaternären Ammoniumverbindungen* (I, 164).

3) Mit je einem Molekül eines Aldehydes verbinden sich unter



Wasserantritt ein oder zwei Moleküle eines primären Amins (B. 25, 2020). Mit Furfurol geben alle primären Aniline intensiv roth gefärbte Verbindungen.

4) Ausserordentlich wichtig für die Entwicklung der aromatischen Chemie ist das Verhalten der freien primären Aniline und ihrer Salze gegen salpetrige Säure geworden. Hierbei entstehen *Diazoamidverbindungen* und *Diazoverbindungen*, von denen die letzteren die Zwischenglieder bei der Umwandlung der Nitro- und Amido-verbindungen in die verschiedenartigsten Substitutionsproducte geworden sind.

5) Gegen Thionylchlorid verhalten sich die primären Aniline wie die primären aliphatischen Amine (I, 165); es entstehen *Thionylaniline*.

6) Sehr leicht lässt sich ein Wasserstoff der Amidogruppe durch Säurereste ersetzen, wodurch die Säureanilide entstehen, die den Säureamiden entsprechen (I, 164). Besonders häufig werden die meist gut krystallisirenden Acetverbindungen dargestellt (S. 60, 61 u.a.).

7) Wie die primären aliphatischen Amine (I, 165), so liefern auch die primären Aniline mit Chloroform und Alkalilauge: *Carbylamine* (I, 232).

8) Mit Schwefelkohlenstoff verbinden sich die primären Aniline unter Schwefelwasserstoffentwicklung zu *Dialphylsulfoharnstoffen*, während die primären aliphatischen Amine *Alkyldithiocarbaminsäuren* liefern (I, 165).

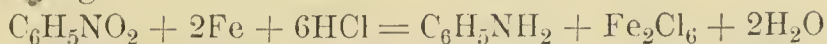
9) Bedeutungsvoll für die Entwicklung der Chinolinchemie ist die Synthese des *Chinolins* (s. d.) und anderer, Chinolinkerne enthaltender Basen beim Erhitzen von Anilin und anderen primären aromatischen Basen mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol.

10) Primäre aromatische Basen liefern mit  $\alpha$ -Halogenketoverbindungen erhitzt *Indole* (s. d.), zuweilen neben *Dihydropyrazinderivaten* (s. d.).

**Anilin**, *Phenylamin*, [*Aminophen*], [*Aminobenzen*]  $C_6H_5NH_2$ , Schmp.  $-8^\circ$ , Sdep.  $184^\circ$ , spec. Gew. 1,0361 bei  $0^\circ$ , ist ein schwach aromatisch riechendes Oel, das sich in 31 Theilen Wasser von  $12,5^\circ$  löst (B. 10, 709).

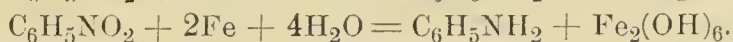
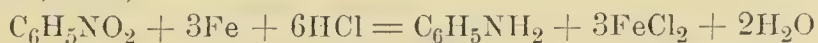
Geschichte. Das Anilin wurde 1826 durch Destillation des Indigo von Unverdorben entdeckt und *Krystallin* genannt, der Krystallisationsfähigkeit seiner Salze halber. 1834 fand es Runge im Steinkohlentheeröl und gab ihm wegen der Blaufärbung mit Chlorkalklösung den Namen *Kyanol*. 1851 stellte Fritzsche durch Destillation von Indigo mit Kalilauge eine Base dar, die er Anilin nannte von dem Namen *Indigofera anil* der Indigopflanze. In demselben Jahre 1841 bereitete Zinin das „Benzidam“ durch Reduction von Nitrobenzol mit Schwefelammonium. Die Identität der vier Basen bewies A. W. Hofmann 1843 (A. 47, 37).

Technisch wird das Anilin in grossem Maassstab erhalten durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisen und etwa  $\frac{1}{40}$  der nach der Gleichung:



nöthigen Menge Salzsäure.

Wahrscheinlich bildet sich zunächst nur  $\text{FeCl}_2$  und es erfolgt bei Gegenwart von Eisenchlorür eine Reduction des Nitrobenzols durch Eisen und Wasser, indem das Eisenchlorür als Ueberträger dient. Das fein vertheilte feuchte Metall ist das unmittelbar reducirend wirkende Agens. (B. 27, 1436, 1815):



Durch welche Mittel man ausserdem das Nitrobenzol zu Anilin reduciren kann, ist oben S. 55 auseinandergesetzt. Auch ist bei den allgemeinen Bildungsweisen (S. 55, 56) für primäre Phenylamine das Anilin meist als Beispiel gewählt. Dasselbe ist der Fall gewesen bei den Umwandlungsreactionen der primären Phenylamine: der Einwirkung von Alkalimetallen, Halogenalkylen, Aldehyden, salpetriger Säure, Thionylchlorid, bei der Säureanilidbildung, dem Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Alkalilauge, Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol u. a. m. (vgl. S. 57, 58). Das leicht zugängliche Anilin ist kaum weniger als das Ammoniak selbst in Reactionen eingeführt worden und wir werden ihm bei zahlreichen aromatischen Verbindungen als Generator begegnen. Trotz seiner schwach basischen Eigenschaften fällt es Zink-, Aluminium- und Eisenoxysalze und verdrängt beim Erhitzen Ammoniak aus seinen Salzen wegen seiner geringeren Flüchtigkeit.

Anilin ist giftig. Es ist ein Lösungsmittel für viele Körper, z. B. Indigo.

Gegen Oxydationsmittel ist das Anilin sehr empfindlich. Es färbt sich an der Luft allmählich braun und verharzt. Durch Chlorkalklösung wird Anilininlösung purpurviolett gefärbt (B. 27, 3263). Mit Schwefelsäure und einigen Tropfen Kaliumchromatlösung versetzt färbt sich Anilin roth, später intensiv blau. Oxydirt man Anilin mit Chlorkalklösung in der Hitze, oder mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  in der Kälte, so kann es durch eine Reihe von Zwischenproducten in Nitrobenzol zurückverwandelt werden (B. 26, 496). Mit Chromsäure liefert es Chinon (s. d.), mit chlorsauren Salzen bei Gegenwart gewisser Metallsalze *Anilinschwarz*.

Das Anilin dient zur Herstellung zahlreicher farbstofftechnisch oder therapeutisch wichtiger Verbindungen, wie *Anilinschwarz*, *Fuchsin* und vielen anderen, ferner *Antifebrin*, *Antipyrin* u. a. m.



**Anilinsalze:** Chlorhydrat wird völlig rein und trocken durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine ätherische Anilininlösung erhalten, Schmp. 192°; in der Technik wird es Anilinsalz genannt. In Wasser zerflüsslich. Platinchloriddoppelsalz, gelbe Nadeln, aus Alkohol. Zinnchlorür- und Zinnchloriddoppelsalz  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sulfat  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Nitrat bildet rhombische Tafeln. Oxalat, rhombische Prismen. Nicht nur das Chlorhydrat, sondern auch freies Anilin bildet mit einigen Salzen Doppelsalze: Es verbindet sich auch additionell mit Trinitrobenzol (S. 51).

**Kaliumanilin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHK}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NK}_2$  sind in reinem Zustande nicht bekannt. Die Bildung von Di- und Triphenylamin bei der Einwirkung von Brombenzol auf das Reactionsproduct von Kalium auf Anilin beweist, dass Wasserstoff der Amidgruppe durch Kalium ersetzt wird. Natrium wirkt erst bei 200° auf Anilin; vgl. übrigens Acetanilid (S. 68) und Monomethylanilin (S. 62).

**Amidomethylbenzole.** Einige Vertreter dieser Gruppe sind für die Farbstofftechnik von grosser Bedeutung, vor allem o- und p-Toluidin. Die meisten Basen sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, liefern aber sehr leicht mit Eisessig gekocht, mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid behandelt, Acetverbindungen (S. 68). Die substituirten Acetamide sind gut krystallisirende Körper von bestimmtem Schmelzpunkt, durchaus geeignet zur Kennzeichnung der Basen, aus denen man sie auf so einfache Weise erhält. Dem Sdep. oder Schmp. der Base ist daher der Schmp. der Acetverbindung beigelegt. Man erhält die Amidomethylbenzole durch Reduction entsprechender Nitroverbindungen und durch Erhitzen salzsaurer Salze der am Stickstoff methyilirten Basen, wie Dimethylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , unter Druck bei hoher Temperatur (S. 56).

**Toluidine**  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ . Die drei Toluidine sind isomer mit Benzylamin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , das im Anschluss an den Benzylalkohol abgehandelt wird und mit Methylanilin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$  (S. 62). Sie werden durch Reduction der drei Nitrotoluole (S. 52) dargestellt. Das m-Toluidin entsteht auch durch Reduction von m-Nitrobenzalchlorid, einem Umwandlungsproduct von m-Nitrobenzaldehyd (B. 15, 2009; 18, 3398). Das p-Toluidin wurde 1845 von A. W. Hofmann und Muspratt entdeckt (A. 54, 1).

o-Toluidin, flüssig,	Sdep. 197°;	Acet-o-toluid,	Schmp. 110°,	Sdep. 296°
m-Toluidin, „	199°;	Acet-m-toluid, „	65°,	303°
p-Toluidin, Schmp. 45°,	198°;	Acet-p-toluid, „	153°,	307°

**Trennung von o- und p-Toluidin.** Bei der Nitrirung von Toluol bilden sich o- und p-Nitrotoluol, aus denen man durch Reduction die technisch wichtigen Toluidine erhält. Man trennt das o- von dem p-Toluidin, indem man das Basengemisch mit einer zur völligen Neutralisation unzureichenden Menge Schwefelsäure behandelt und destillirt. Die stärkere p-Base bleibt als Sulfat zurück. Oder man benutzt die grössere Löslichkeit des o-Toluidinoxalates (J. pr. Ch. [2] 14, 449), sowie des o-Acetoluids (B. 2, 433) zur Trennung von den entsprechenden p-Verbindungen.



Anilin, o- und p-Toluidin lassen sich auch durch das verschiedene Verhalten ihrer Chlorhydrate gegen Mononatriumphosphat trennen (B. 19, 1718, 2728).

In der Anilinfarbentechnik unterscheidet man:

*Anilinöl* für Blau: reines Anilin;

*Anilinöl* für Roth: molekulare Mengen Anilin, o- und p-Toluidin;

*Anilinöl* für Safranin: Anilin und o-Toluidin, aus dem Destillate (échappés) der Fuchsinmelze gewonnen.

Die freien Toluidine werden durch Oxydation leicht in Azoverbindungen (B. 26, 2772) umgewandelt. Schützt man die Amidogruppe durch Einführung eines Säureradicals, z. B. der Acetylgruppe, vor der Oxydation, so kann man die Methylgruppe zur Carboxylgruppe mit Kaliumpermanganat oxydiren, also o-Acetoluid in o-Acetamidobenzoësäure umwandeln (B. 14, 263). Bei dem Chloriren, Bromiren oder Nitriren der Acettoluide stellt sich der negative Substituent meist in o-Stellung zu der Acetamidogruppe (vgl. m-Nitrotoluol, S. 52).

o-Toluidin wird wie Anilin durch Chlorkalklösung und Salzsäure violett gefärbt, p-Toluidin dagegen nicht. Eisenchlorid scheidet aus der salzsauren o-Toluidinlösung einen blauen Körper, *Toluidinblau*, ab.

**Xylidine**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ . Alle sechs möglichen Isomeren sind bekannt:

v-o-Xylidin, flüssig,	Sdep. 223°;	entsprechendes <i>Acetxylid</i> , Schmp. 134°.
as-o-Xylidin, Schmp. 49°,	" 226°;	" " 99°.
v-m-Xylidin, flüssig,	" 216°;	" " 170°.
as-m-Xylidin, "	" 212°;	" " 120°.
s-m-Xylidin, "	" 220°;	" " 144°.
p-Xylidin, Schmp. 15°,	" 213°;	" " 180°.

Das zur Darstellung von Azofarbstoffen dienende technische, aus Dimethylanilin gewonnene Xylidin besteht hauptsächlich aus as-m-Xylidin und p-Xylidin (B. 18, 2664, 2919).

**Amidopolymethylbenzole**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$ . Das in der Technik durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin mit Methylalkohol auf 250° unter Druck gewonnene Product besteht wesentlich aus s-Pseudocumidin und Mesidin und dient zur Darstellung rother Azofarbstoffe (B. 15, 1011, 2895).

s-Pseudocumidin  $[5\text{NH}_2,1,2,4]$ , Schmp. 68°, Sdep. 235°; Acetv. Schmp. 164° (B. 18, 92, 2661).

Mesidin  $[2\text{NH}_2,1,3,5]$ , flüssig, Sdep. 230°; Acetv. Schmp. 216° (B. 18, 2229; 24, 3546).

Isoduridin  $[4\text{NH}_2,1,2,3,5]$ , Schmp. 23°, Sdep. 255°; Acetv. Schmp. 215° (B. 18, 1149).

Prehnidin  $[5\text{NH}_2,1,2,3,4]$ , Schmp. 64°, Sdep. 260°; Acetv. Schmp. 170° (B. 21, 644, 905).

Amidopentamethylbenzol, Schmp. 151°, Sdep. 277°; Acetv. Schmp. 213° (B. 18, 1825).

**Homologe des Anilins mit grösseren Alkoholradicalen** werden nicht nur aus den entsprechenden Nitroverbindungen durch Reduction, sondern auch aus Anilin selbst durch eine *Kernsynthese* erhalten, wenn man Anilin mit Fettalkoholen und Zinkchlorid auf 250–280° erhitzt (vgl. S. 57).

Das Alkyl stellt sich zur Amidogruppe in p-Stellung. Wendet man Isobutyl- und Isoamylalkohol an, so entstehen p-Tertiärbutyl- und p-Tertiäramylanilin (B. 28, 407). Ersetzt man bei dieser Synthese Anilin durch Phenol, so erhält man die entsprechenden Phenole (s. d.).

p-Amidoethylbenzol  $C_2H_5C_6H_4NH_2$ , Schmp.  $-5^0$ , Sdep.  $216^0$  (B. 22, 1847).

p-Amidopropylbenzol, Sdep.  $225^0$ ; Acetv. Schmp.  $87^0$  (B. 17, 1221).

p-Amidoisopropylbenzol, Sdep.  $225^0$ ; Acetv. Schmp.  $102^0$  (B. 21, 1159).

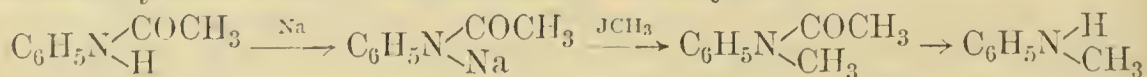
p-Amidotertiärbutylbenzol, Schmp.  $17^0$ , Sdep.  $240^0$ ; Acetv. Schmp.  $172^0$  (B. 24, 2974).

p-Amidoäthylbenzol, Schmp.  $19^0$ , Sdep.  $310^0$ ; Acetv. Schmp.  $93^0$  (B. 18, 135).

## B. Secundäre und tertiäre Phenylamine und Phenylammoniumbasen.

**Phenylalkylamine.** Bildungsweisen: 1) Die Alkylabkömmlinge des Anilins und seiner Homologen entstehen in ähnlicher Weise wie die Amine der Fettreihe (I, 160) durch Einwirkung der Alkylbromide und Alkyljodide auf die primären Basen, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur. Sie können auch durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat oder noch besser von Anilinbromhydrat (B. 19, 1939) mit Alkoholen auf  $250^0$  gewonnen werden, wobei sich zunächst Alkylchloride oder Alkylbromide bilden, die auf das Anilin einwirken.

2) Nach Bildungsweise 1) entstehen die halogenwasserstoffsäuren Salze der Mono- und Dialkylaniline nebeneinander. Um die Monoalkylaniline zu bereiten, geht man von den Acetverbindungen der primären Basen aus, löst dieselben in Toluol oder Xylol auf und trägt die berechnete Menge Natrium in die Lösung ein. Unter Wasserstoffentwicklung bildet sich das weisse feste Natriumacetanilid, das sich glatt mit Jodalkylen umsetzt. Durch Verseifung des Alkylacetanilides erhält man das Alkylanilin:



Trennung der primären, secundären und tertiären Basen: Aus einer sauren Lösung eines Gemisches werden durch Natriumnitrit die secundären Basen als ölförmige Nitrosamine gefällt, aus denen man mit Zinn und Salzsäure die Basen zurückgewinnt. Ferner kann man sich zur Trennung der ferrocyanwasserstoffsäuren Salze (A. 190, 184) oder der Metaphosphate bedienen (B. 10, 795; 22, 1005; 26, 1020).

**Phenylalkylammoniumbasen.** Die tertiären Phenylalkylamine, wie  $C_6H_5N(C_2H_5)_2$ , vermögen sich noch mit Alkylhaloïden zu Ammoniumverbindungen zu vereinigen, aus denen durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd oder Kalk Ammoniumhydroxyde entstehen:  $C_6H_5N(C_2H_5)_3J$  giebt  $C_6H_5N(C_2H_5)_3OH$ .

Eigenschaften und Umwandlungen. Die wichtigsten hierher gehörigen Verbindungen sind die Methyl- und Äthylaniline. Frisch destillirt bilden sie farblose, stark lichtbrechende Flüssig-

keiten, die allmählich am Licht sich braun färben. Sie riechen ähnlich wie Anilin, aber unangenehmer.

Die **secundären Phenylalkylamine** erinnern im Verhalten an die Dialkylamine (I, 166). 1) Sie bilden Salze und verbinden sich mit Halogenalkylen zu den halogenwasserstoffsäuren Salzen der tertiären Amine. 2) Durch Säurechloride und Säureanhydride wird der Imidwasserstoff durch Säureradicale ersetzt. Dieselben Verbindungen kann man auch auf die bei Bildungsweise 2) (S. 62) auseinandergesetzten Weise erhalten. 3) Mit salpetriger Säure liefern sie Nitrosamine (I, 169).

Die **tertiären Phenylalkylamine**, die ein aromatisches Wasserstoffatom in Parastellung zu der Dialkylamidgruppe enthalten, zeigen eine merkwürdige Beweglichkeit dieses Wasserstoffatoms, die es gestattet, eine Reihe von Reactionen hervorzurufen, zu denen die primären und secundären Aniline nicht oder nicht in dem Maasse befähigt sind. Vor allem ist das Verhalten der Phenylalkylamine gegen salpetrige Säure theoretisch und technisch sehr wichtig. Salpetrige Säure führt die Phenylalkylamine in p-Nitrosoverbindungen über.

Die drei Klassen der aromatischen Amine unterscheiden sich demnach durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure in folgender Art:

1. Primäre Phenylamine geben *Diazoverbindungen* oder *Diazoamidverbindungen*.
2. Secundäre Phenylalkylamine geben *Nitrosamine*.
3. Tertiäre Phenylalkylamine geben *p-Nitrosoverbindungen*.

Einige andere Reactionen der Phenylalkylamine werden im Anschluss an das Dimethylanilin erwähnt.

Die Methyl- und Aethylaniline zeigen folgende Siedepunkte und spec. Gewichte:

<b>Monomethylanilin</b> , flüssig,	Sdep. 192 <sup>0</sup> , spec. Gew. 0,976 (15 <sup>0</sup> ).
<b>Dimethylanilin</b> . . . Schmp. 0,5 <sup>0</sup> , "	192 <sup>0</sup> , " " 0,9575 (20 <sup>0</sup> /4 <sup>0</sup> ).
<b>Aethylanilin</b> . . . flüssig,	" 206 <sup>0</sup> , " " 0,954 (18 <sup>0</sup> ).
<b>Diaethylanilin</b> . . . "	" 213,5 <sup>0</sup> , " " 0,939 (18 <sup>0</sup> ).

Die methylieren Aniline finden in der Technik zur Darstellung von Anilinfarben Verwendung und werden durch Erhitzen von Anilinchlorhydrat und Methylalkohol auf 220<sup>0</sup> oder durch Einleiten von Chlormethyl in siedendes Anilin gewonnen.

**Methylanilin**  $C_6H_5NHCH_3$  entsteht auch aus *Phenylcarbylamin* (S. 69). Es bildet ein Chlorhydrat und ein Sulfat, die nicht krystallisierbar und im Gegensatz zu den entsprechenden in Aether unlöslichen Salzen des Anilins sich in Aether auflösen. Durch Chlorkalklösung wird es nicht gefärbt. Beim Erhitzen auf 330<sup>0</sup> geht es in p-Toluidin über. Methylphenylnitrosamin s. S. 84. Methylacetanilid s. S. 68.



**Dimethylanilin**  $C_6H_5N(CH_3)_2$  giebt keine krystallisirbaren Salze. Sein Acetat spaltet sich beim Erhitzen in seine Componenten. Durch Hypochlorite wird es nicht gefärbt. Mit Jodmethyl verbindet es sich zu Trimethylphenyliumjodid  $C_6H_5N(CH_3)_3J$ . Durch Behandlung mit salpetriger Säure geht es in *p-Nitrosodimethylanilin* (S. 80), mit Salpetersäure in *p-Nitrodimethylanilin* über. Mit Acetylbromid und Benzoylbromid liefert es Acetyl- und Benzoylmonomethylanilin neben Trimethylphenyliumbromid (B. 19, 1947).

Das Dimethylanilin ist in eine Reihe von Condensationsreactionen eingeführt worden. Mit Chloral verbindet es sich zu einem Abkömmling der *p-Amidomandelsäure*  $(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]CH(OH).CCl_3$ . Mit Phosgen geht es in *Tetramethyl-p-diamidobenzophenon*  $[(CH_3)_2N[4]C_6H_4[1]]_2CO$ , mit Orthoameisenester und Chlorzink in *Hexamethyl-p-lenkanilin*  $CH[C_6H_4N(CH_3)_2]_3$ , mit Benzotrichlorid in *Malachitgrün* (s. d.) über u. s. w.

Ebenso verhalten sich die homologen Mono- und Dialkylaniline. Es möge noch das

**Methylaethylanilin**  $C_6H_5N(CH_3)(C_2H_5)$ , Sdep.  $201^0$ , erwähnt werden. Seine Verbindung mit  $CH_3J$  ist identisch mit Dimethylanilinaethyljodid; ebenso ist Methylaethylanilin-aethyljodid identisch mit Diaethylanilin-methyljodid; ferner Methylpropylanilin-aethyljodid identisch mit Aethylpropylanilin-methyljodid, — ein fernerer Beweis, dass die 5 *Affinitäten des Stickstoffs gleichwerthig* sind (I, 168 und B. 19, 2785). Durch Erhitzen mit Kalilauge wird aus diesen Ammoniumjodiden das höhere Alkyl abgespalten.

**Alkylenaniline.** 1) Die beiden Phenylamidgruppen stehen an demselben Kohlenstoffatom: Derartige Verbindungen entstehen aus Formalddehyd und primären Phenylaminen in alkalischer Lösung.

**Methylen-diphenyldiimid**  $CH_2(NHC_6H_5)_2$ , Schmp.  $65^0$ . Derselbe Körper entsteht auch aus Anhydroformaldehydanilin  $(CH_2NC_6H_5)_3$ , Schmp.  $140^0$ , durch Erhitzen mit alkoholischem Anilin auf  $100^0$  (B. 25, 2020; 27, 1806). Das Anhydroformaldehydanilin verbindet sich mit Blausäure zu dem Nitril der Phenylamidoessigsäure.

Sehr merkwürdig ist die Umlagerung von Methylen-diphenyldiimid durch Einwirkung von Salzsäure oder Anilinchlorhydrat in Diamidodiphenylmethan:



Bei der Verbindung von Anilin mit den höheren Aldehyden treten verwickeltere Aldol-artige Condensationen ein (B. 25, 2020).

2) Die beiden Phenylamidgruppen stehen an verschiedenen C-Atomen: **Aethylen-diphenyldiamin**  $C_6H_5NH.CH_2-CH_2.NHC_6H_5$ , Schmp.  $65^0$ , entsteht aus Aethylenbromid durch Erhitzen mit Anilin.

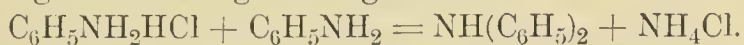
3) Cyclische Verbindungen: **Aethylen-isobutylidendiphenyldiamin**  $CH_2N(C_6H_5) \setminus CHC_3H_7$ , Schmp.  $95^0$ , entsteht aus Aethylen-diphenyldiamin durch Erhitzen mit Isobutylaldehyd. **Diaethylen-diphenyldiamin**, *n*-Diphenylpiperazin (s. d. n. I, 494).

Gemischte Diamine wurden mittelst Phthalimidkalium erhalten: **Aethylenphenyldiamin**  $NH_2CH_2.CH_2.NHC_6H_5$ , Sdep.  $263^0$  (B. 24, 2191).

**Aethylidenanilin**  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $126^\circ$  und Schmp.  $85^\circ$ . Beide Modificationen entstehen nebeneinander beim Zusammentreffen wässriger Lösungen der Generatoren: Acetaldehyd und Anilin. Die niedrig schmelzende Modification geht durch Erhitzen, durch Jod in ätherischer Lösung, durch Salzsäuregas in ätherischer Lösung in die höher schmelzende über (B. 27, 1300).

**C. Polyphenylamine.** Die Bildungsweisen und das Verhalten derartiger Verbindungen sollen an dem Di- und Triphenylamin erläutert werden.

**Diphenylamin**  $\text{NH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $54^\circ$ , Sdep.  $310^\circ$ . 1) Diese für die Anilinfarbentechnik wichtige Verbindung ist 1864 von A. W. Hofmann durch Erhitzen von *Anilinblau*, *Rosanilin* und ähnlichen Farbstoffen zuerst erhalten worden (A. 132, 160). 2) Es entsteht beim Erhitzen von Anilin mit Anilinchlorhydrat auf  $140^\circ$  und wird so technisch in grossen Mengen dargestellt:



Auf ähnliche Weise hat man homologe *Ditolylamine* u. a. m. bereitet.

3) Diphenylamin bildet sich beim Erhitzen von Anilin und Phenol mit Chlorzink auf  $260^\circ$ . 4) Es entsteht auch aus Brombenzol und Anilin beim Erhitzen mit Natronkalk auf  $350\text{--}390^\circ$  (B. 27, R. 74).

Diphenylamin ist ein angenehm riechender, krystallinischer Körper. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es stellt eine nur schwache Base dar, deren Salze durch Wasser zerlegt werden.

Durch Oxydation von Diphenylamin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht es in *Diphenyl-p-azophenylen* oder *Chinondianil*  $\text{C}_6\text{H}_4\text{[}^{(1)}\text{NC}_6\text{H}_5\text{]}^{(4)}\text{NC}_6\text{H}_5$  über (B. 20, R. 719). Chlor und Brom verwandeln Diphenylamin in Tetra- oder Hexahalogensubstitutionsproducte, Salpetersäure in die Hexanitroverbindung (S. 79). Schwefelsäure löst Diphenylamin, die Lösung färbt sich mit Spuren von Salpetersäure dunkelblau: Reaction auf Salpetersäure.

*Nitrodiphenylamine* s. S. 79. *Nitrosodiphenylamin* s. S. 80.

Durch Erhitzen mit Schwefel geht Diphenylamin in *Thiodiphenylamin*  $\text{NH}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{}\rangle\text{S}$  (s. d.), den Grundkörper der *Thioninfarbstoffe*, mit Fettsäuren auf  $300^\circ$  erhitzt, in *Acridine* (s. d.), wie  $\text{N}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{}\rangle\text{CH}$ , über. Das Diphenylamin dient zur Darstellung von *Triphenylrosanilin* (s. d.) oder *Anilinblau*.

**Methyldiphenylamin**  $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $292^\circ$  (A. 235, 21).

**Triphenylamin**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ , Schmp.  $127^\circ$ , destillirt unzersetzt, entsteht durch Erhitzen von Dikaliumanilin (S. 60) oder von Natriumdiphenylamin mit Brombenzol (B. 18, 2156). Es krystallisirt aus Aether in grossen Tafeln. Löst sich in Schwefelsäure mit violetter, dann dunkelgrüner Farbe. Mit Säuren vermag es keine Salze zu bilden. Durch Nitriren giebt es ein Trinitroproduct, aus dem durch Reduction *Triamidotriphenylamin* gebildet wird (B. 19, 759). Durch



Einwirkung von Phosgen auf Triphenylamin entsteht *Hexaphenylrosanilin* (s. d.).

### Anilinabkömmlinge anorganischer Säuren.

**Aromatische Thionylamine** (Michaelis). Diese den Alkylthionylaminen (I, 169) entsprechenden Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Thionylchlorid auf primäre Basen, eine für diese Verbindungen kennzeichnende Reaction. Die Thionylaniline bilden meist gelbe, auch unter gew. Druck unzersetzt siedende Flüssigkeiten, die eigenthümlich aromatisch und zugleich nach Chlorschwefel riechen. **Thionylanilin**  $C_6H_5N:SO$ , Sdep.  $200^0$ , spec. Gew. 1,236 ( $15^0$ ). **Thionyl-o-chloranilin**, Sdep.  $207^0$  bei 46 mm; m-Verbindung Sdep.  $233^0$ ; p-Verbindung Schmp.  $36^0$ , Sdep.  $237^0$ . **Thionyl-o-bromanilin**, Sdep.  $210^0$  bei 46 mm; m-Verbindung Schmp.  $32^0$ ; p-Verbindung Schmp.  $60^0$ . **Thionyl-o-nitranilin**, Schmp.  $32^0$ .

**Thionyl-o-toluidin**, Sdep.  $184^0$  bei 100 mm; m-Verbindung Sdep.  $220^0$ ; p-Verbindung Schmp.  $7^0$ , Sdep.  $224^0$  (A. 274, 201) n. a. m.

**Phenylsulfaminsäure**  $C_6H_5NH_2SO_3H$ , nur in Form von Salzen bekannt, entsteht bei der Einwirkung von  $SO_3$  oder  $ClSO_3H$  auf Anilin in Chloroformlösung (B. 24, 360) und durch Erhitzen von Anilin mit Amidosulfonsäure (B. 27, 1244). Sulfanilid  $SO_2(NHC_6H_5)_2$  (B. 24, 362).

Die aromatischen **Nitrosamine** und **Nitroamine** sind später vor den Diazoverbindungen abgehandelt.

**Phosphorphenylamine**. Phosphazobenzolchlorid  $C_6H_5N:PCl$ , Schmp.  $136-137^0$ , wird durch Einwirkung von  $PCl_3$  auf Anilinchlorhydrat erhalten. Phosphazobenzolanilid  $C_6H_5N:P.NHC_6H_5$  (B. 27, 490). Anilidophosphorsäuredichlorid  $C_6H_5NH.POCl_2$ , Schmp.  $84^0$ , wird aus  $POCl_3$  und Anilinchlorhydrat erhalten (B. 26, 2939). Orthophosphorsäureanilid  $(C_6H_5NH)_3PO$ , Schmp.  $208^0$  (A. 229, 334).

Sulfophosphazobenzolchlorid  $C_6H_5N:PSCl$ , Schmp.  $149^0$ , Sdep.  $280-290^0$ , aus  $PSCl_3$  und Anilinchlorhydrat (B. 28, 1239).

**Arsenphenylamine** entstehen bei der Einwirkung von Arsenchlorür oder Arsenbromür auf Anilin in Aether oder Chloroform. Arsenanilidodichlorid  $C_6H_5NHAsCl_2$ , Schmp.  $87^0$ . Arsenanilidodibromid, Schmp.  $112^0$ . Arsenanilidomonochlorid  $(C_6H_5NH)_2AsCl$ , Schmp.  $127^0$ . Arsenanilido-dimethyläther  $C_6H_5NHAs(OCH_3)_2$ , Sdep.  $55^0$  unter 12 mm (A. 261, 279).

Silicotetraphenylamid  $Si(NHC_6H_5)_4$ , Schmp.  $137^0$  (B. 22, R. 746).

### Carbonsäureabkömmlinge der aromatischen primären und secundären Amine.

In der Einleitung zu den Fettsäuren wurde an dem Beispiel der Essigsäure auseinandergesetzt, welche stickstoffhaltigen Abkömmlinge durch Veränderung der Carboxylgruppe erhalten werden können (I, 219). Die erste Kategorie von Verbindungen sind die sog. Säureamide, für die eine verschiedenartige Auffassung möglich ist, entsprechend den Formeln:



Von der Formel II leiten sich die Imidoäther ab.



Zahlreiche derartige Fettsäureabkömmlinge sind vom Anilin und seinen primären Homologen aus erhalten worden. Für die Säureamide secundärer Basen kommt nur die Formel I in Betracht. Bei einem primären Amin sind die beiden Wasserstoffatome durch Säureradiale ersetzbar.

Den Säureamiden entsprechen die Thiamide und Isothiamide:



An diese Körperklassen schliessen sich die Amidchloride, Imidchloride und die Amidine an.

**Anilide einbasischer Fettsäuren.** Die Anilide oder Phenylamide der Fettsäuren entstehen nach denselben Bildungsweisen (I, 258) wie die Säureamide selbst: 1) Durch Erhitzen der Anilinsalze der Fettsäuren. 2) Durch Einwirkung von Anilin auf Ester, 3) auf Säurechloride, 4) auf Säureanhydride.

Die Säureanilide sind sehr beständig, meist unzersetzt destillierbar und können direct chlorirt, bromirt und nitriert werden (S. 77). Sie dienen zur einfachen und raschen Kennzeichnung der aromatischen Basen. Durch Erwärmen mit Alkalien oder durch Erhitzen mit Salzsäure werden die Anilide wieder in ihre Componenten gespalten. Durch Kochen mit Schwefel gehen sie in Benzothiazole (s. d.) über.

Die secundären Anilide bilden, ebenso wie die secundären Alkylaniline (S. 63), durch Einwirkung von salpetriger Säure Nitrosamin-derivate. Dieselben geben mit Phenol und Schwefelsäure die Nitrosaminreaction, sind aber weit weniger beständig als die Nitrosamine der secundären Aniline; durch Reductionsmittel wird in ihnen die Nitrosogruppe wieder abgespalten. Im Folgenden werden die Anilide der Ameisensäure und der Essigsäure abgehandelt.

**Formanilid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CHO}$ , Schmp.  $46^\circ$ , siedet bei  $284^\circ$  fast unzersetzt (A. 270, 279) und entsteht beim Kochen von Anilin mit Ameisensäure oder beim raschen Erhitzen von Anilin mit Oxalsäure. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether.

Salze und Alkylabkömmlinge. Aus der wässerigen Lösung wird durch Natronlauge das Natriumformanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{Na} \end{smallmatrix}$  krystallinisch gefällt, das mit Jodmethyl das Methylformanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $12,5^\circ$ , Sdep.  $253^\circ$ , ergiebt. Durch Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Salzsäure wird letzteres in Säure und Alkylanilin gespalten (B. 21, 1107).

**Silberformanilid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}(\text{OAg})$  wird aus der alkoholischen Lösung der Natriumverbindung mit Silbernitrat gefällt und geht mit Jodmethyl in Methylisoformanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CHOCH}_3$ , Sdep.  $196^\circ$ , über (B. 23, 2274; R. 659). **Phenylimidoformylechlorid-Chlorhydrat**  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix})_2\text{HCl}$  entsteht beim Einleiten von trockener Salzsäure in eine ätherische Lösung von Phenylisocyanid (S. 69) (A. 270, 303).

**Acetanilid**, *Antifebrin*  $C_6H_5NHCOCH_3$ , Schmp.  $112^0$ , Sdep.  $304^0$ , entsteht beim Kochen von Anilin mit Eisessig (B. 15, 1977; Geschwindigkeit der Reaction J. pr. [2] 26, 208), aus Anilin und Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid, ferner aus Malonanilsäure (S. 77). Bemerkenswerth ist die Bildung aus dem isomeren Acetophenonoxim durch Schwefelsäure bei  $100^0$  (B. 20, 2581):



Das Acetanilid bildet aus Wasser krystallisirt, in dem es in der Kälte schwer löslich ist, kleine weisse Blättchen. Es wird als Antipyreticum und Antirheumaticum angewendet. Einwirkung von  $PCl_5$  s. A. 184, 86.

**Salze.** Das Chlorhydrat wird durch Wasser zerlegt. Beim Erhitzen geht es in Diphenylacetamidin, Flavanilin (s. d.) und Dimethylechinolin über (B. 18, 1340). Mit Natriumaethylat setzt es sich beim Erhitzen in Aethylanilin und Natriumacetat um (B. 19, R. 680).

**Natriumacetanilid**  $C_6H_5NNa \cdot COCH_3$ , durch Einwirkung von Natrium auf die Xyllösung von Acetanilid erhalten, liefert mit Jodalkylen Monalkylacetanilide (B. 10, 328), aus denen die Monoalkylaniline gewonnen werden können (B. 23, 2587). Dieselben Acetanilide entstehen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die secundären Basen. **Mercurioacetanilid**  $(C_6H_5NCOCH_3)_2Hg$  (B. 28, R. 113).

**Methylacetanilid**, *Exalgin*, Schmp.  $101^0$ , Sdep.  $253^0$  (Antineuralgicum). **Aethylacetanilid**, Schmp.  $54^0$ , Sdep.  $258^0$ . **n-Propylacetanilid**, Schmp.  $47^0$ , Sdep.  $266^0$  (B. 21, 1108).

**Substituirte Acetanilide.** Durch Einwirkung von Chlor, Brom und Salpetersäure auf Acetanilid entstehen o- und p-Derivate (S. 77).

**Diacetanilid**  $C_6H_5N(COCH_3)_2$ , Schmp.  $37^0$ , Sdep.  $142^0$  bei 11 mm, entsteht durch Erhitzen von Acetanilid mit Acetylchlorid auf  $170-180^0$  oder mit Essigsäureanhydrid auf  $200^0$ , sowie durch Kochen von Phenylsenföl mit Essigsäureanhydrid (B. 27, 91).

Die Acetverbindungen sind ausgezeichnet durch ihr Krystallisationsvermögen. Sie dienen als Erkennungsmittel für viele primäre und secundäre aromatischen Basen. Daher sind die Schmelzpunkte vieler Acetverbindungen im Anschluss an die betreffenden Basen angeführt worden (S. 60, 61).

**Nitrosoanilide** s. S. 84.

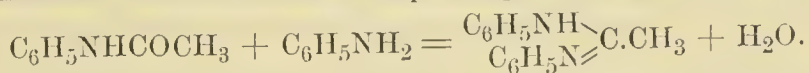
**Thioanilide** entstehen aus den Aniliden mit  $P_2S_5$ , aus Amidinen und aus Isonitrilen mit  $H_2S$ . **Thioformanilid**  $C_6H_5NHCHS$  schmilzt bei  $137^0$  unter Zerfall in  $H_2S$  und Phenylisocyanid (B. 11, 338; A. 192, 85). Homologe Thioformanilide s. B. 18, 2292.

**Thioacetanilid**, Schmp.  $75^0$ , geht mit Ferridecyanalkalium oxydirt in *Aethenylamidothiophenol*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$  über (B. 19, 1072). **Methylthioacetanilid**, Schmp.  $58-59^0$ , Sdep.  $290^0$ .

**Methylisothioacetanilid**  $C_6H_5N:C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \diagdown \\ S \end{smallmatrix}$ , Sdep.  $245^0$ , **Aethylisothioacetanilid**, Sdep.  $250^0$ , entstehen durch Einwirkung von Natriumalkoholat und Alkyljodiden auf Thioacetanilid (vgl. *Phenylisothiourethane* S. 72 und *Phenylisothioharnstoffe* S. 73). Beim Schütteln mit Salzsäure werden sie in Anilinchlorhydrat und *Thioessigester* (I, 258) zerlegt (B. 12, 1061).



**Phenylirte Amidine der Ameisensäure und Essigsäure.** Ausser nach den I, 265 erwähnten allgemeinen Methoden entstehen die phenylirten Amidine durch Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  oder Salzsäure auf das Gemenge von Anilin und Anilid unter Abspaltung von Wasser (B. 15, 208, 2449):



Sie sind schwache Basen und vereinigen sich mit 1 Aeq. Salzsäure zu Salzen. Beim Kochen mit Alkohol zerfallen sie in Anilin und Säureanilide.

**Diphenyl-formylamidin, Methenyldiphenyldiamin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CH}:\text{NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $135^\circ$ , entsteht auch beim Erhitzen von Anilin mit Chloroform oder Ameisensäure auf  $180^\circ$ , und beim Kochen von Phenylisocyanid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NC}$  mit Anilin. Es krystallisirt aus Alkohol in langen Nadeln und destillirt gegen  $250^\circ$  unter theilweiser Zersetzung in Benzonitril und Anilin.

**Diphenyl-aethenylamidin** schmilzt bei  $131^\circ$ . **Phenyl-aethenylamidin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{NH}_2)\cdot\text{CH}_3$ , aus Acetonitril und HCl-Anilin (A. 184, 362; 192, 25) (I, 265) ist flüssig.

**Phenylirte Carbylamine** (I, 232). **Phenylisocyanid, Phenylcarbylamin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}$ , siedet unter gewöhnlichem Druck bei  $166^\circ$ , wobei starke Polymerisation eintritt, unter 20 mm bei  $64^\circ$  unverändert. Die farblose Flüssigkeit färbt sich bald hellblau, schliesslich dunkelblau und verharzt, sp. Gew. 0,977 ( $15^\circ$ ). Das Phenylisocyanid entsteht aus Anilin und Chloroform mit alkoholischem Kali, ferner beim Erhitzen von Thioformanilid (S. 68). Das Phenylcarbylamin riecht abscheulich und anhaftend, schmeckt bitter, verursacht Speichelfluss und Kopfschmerzen; bei längerem Einathmen erregt es grossen Ekel und Neigung zum Erbrechen. Es zeigt folgendes Verhalten: 1) Durch Erhitzen auf  $220^\circ$  lagert es sich in *Benzonitril*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$  um. 2) Nasirender Wasserstoff verwandelt es in *Methylanilin*. 3) Mit Salzsäure in trockenem Aether giebt es *Phenylimidoformylchlorid* (S. 67); 4) mit Eisessig: *Formanilid*; 5) mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $100^\circ$ : *Thioformanilid*; 6) mit Schwefel bei  $130^\circ$ : *Senföl*; 7) mit Anilin bei  $170^\circ$ : *Diphenylformamidin*; 8) mit Chlor: *Isocyanphenylchlorid* oder *Phenylimido-carbonylchlorid* (S. 75); 9) mit Phosgen: *Mesoxanilimidchlorid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{CCl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CCl}=\text{NC}_6\text{H}_5$  (I, 484); 10) mit Acetylchlorid: *Brenztraubensäure-anilidchlorid* (Nef, A. 270, 274). *o-Tolylisocyanid*, Sdep.  $75^\circ$  (16 mm), sp. Gew. 0,968 ( $24^\circ$ ). *p-Tolylisocyanid*, Sdep.  $99^\circ$  (32 mm) (B. 27, R. 792).

**Phenylaminabkömmlinge von Oxxsäuren.** Diese Verbindungen sind zu einigen Condensationsreactionen fähig, an denen sich oft das in Orthostellung zum Stickstoff befindliche Benzolwasserstoffatom betheiligt, so dass eine heterocyclische Verbindung entsteht.

**Anilidoessigsäure, Phenylglycocoll, Phenylglycin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $127^\circ$ , entsteht durch Erhitzen von Chlor- oder Bromessigsäure mit Anilin und Wasser (B. 10, 2046; 21, R. 136). Ihre Alkylester erhält man aus Diazoessigester (I, 360) und Anilin. Durch Erhitzen der freien Verbindung auf  $150^\circ$  wird das **Diphenylglycinanhydrid** (I, 353) oder **Diphenyldiazipiperazin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array} \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $263^\circ$ , erhalten (B. 25, 2270). Neben (s. o.) Phenylglycin entsteht **Diglycolphenylamidsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $150-155^\circ$  (B. 23, 1990). **Diglycolphenylamidsäureanhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \text{O}$ , Schmp.  $148^\circ$  (B. 25, 2272), **Imid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{array} \text{NH}$ , Schmp.



158° (B. 22, 1809), Anil  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{smallmatrix} \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 152° (B. 22, 1802). Phenylglycin und Bromacetanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO.CH}_2\text{Br}$ , Schmp. 131°, geben beim Schmelzen mit Aetzkali an der Luft Indigo (s. d.). Durch Destillation des anilidoessigsäuren Calcium mit Calciumformiat entsteht Indol  $\text{C}_8\text{H}_7 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH}$  (s. d.). Isomer mit der Diglycolphenylamidsäure ist die Diglycol-anilsäure  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ , Schmp. 118°, aus Diglycolsäureanhydrid und Anilin. Sie geht mit Acetylchlorid in das Diglycolsäureanil  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CO} \\ \text{CH}_2\text{CO} \end{smallmatrix} \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 116°, über, das mit dem Diglycolphenylamidsäureanhydrid isomer ist (A. 273, 66). Thiodiglyco-anilsäure und -anilid (A. 273, 70).

o-Nitrophenylglycin  $\text{NO}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 193° (vgl. *Chinoxaline*).

**Homologe Anilidofettsäuren** entstehen 1) aus den entsprechenden Bromfettsäuren durch Erhitzen mit Anilin; 2) aus ihren Nitrilen, die sich beim Erhitzen der Aldehydeanhydride mit Anilin bilden, z. B.  $\alpha$ -Anilidopropionsäure, *Phenylalanin*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , Schmp. 162°, wird aus ihrem Nitril, dem Umsetzungsproduct von Aethylidencyanhydrin mit Anilin erhalten (B. 15, 2036; 23, 2010).

**Anilinabkömmlinge von Ketoncarbonsäuren.** Brenztraubensäureanilid  $\text{CH}_3\text{CO.CONHC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 104°. Brenztraubensäureanilidchlorid  $\text{CH}_3\text{CO.CCl:NC}_6\text{H}_5$ , Sdep. 136° bei 13 mm, aus Phenylcarbylamin (S. 69) und Acetylchlorid (A. 270, 299). Anilbrenztraubensäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  schmilzt bei 122° unter Zersetzung; sie entsteht aus Anilin und Brenztraubensäure in Aether (A. 263, 126) und geht leicht in *Aniluritoninsäure* (s. d.), ein Chinolinderivat, über.

Acetessigsäureanilid  $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 85°, entsteht aus Acetessigester und Anilin bei 130°, es lässt sich zu  $\gamma$ -Methylcarbostyryl (s. d.) condensiren. Anilacetessigester,  $\beta$ -Phenylimidobuttersäureester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  oder  $\beta$ -Anilidocrotonsäureester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , ein dickes Oel, entsteht aus Anilin und Acetessigester bei gewöhnlicher Temperatur. Durch Alkalien und Säuren wird er in seine Generatoren gespalten. Er lässt sich zu  $\gamma$ -Oxychinaldin (s. d.) und *Phenyllutidoncarbonsäure* (s. d.) condensiren (B. 20, 947, 1398; 22, 83). Ähnlich verhalten sich die Tolyamidoverbindungen (B. 21, 523).

### Anilinderivate der Kohlensäure.

Die zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen werden in derselben Reihenfolge abgehandelt wie die Amin- und Alkylamin-derivate der Kohlensäure, mit denen sie sich auf diese Weise am übersichtlichsten vergleichen lassen (I, 386—420).

**Carbanilsäure**, *Phenylcarbaminsäure* ist in freiem Zustand nicht bekannt (vgl. I, 421). Ihre Ester, die **Phenylurethane**, entstehen: 1) aus Anilin und Chlorkohlensäureestern (B. 18, 978), 2) aus Carbanil und Alkoholen (B. 3, 654). 3) Aus Harnstoffchloriden und Alkoholen (B. 24, 2108). Methylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO}_2\text{CH}_3$ , Schmp. 47°, geht mit Schwefelsäure in Amidosulfobenzoesäuren über (B. 18, 980). Aethylester, Schmp. 52°.

**Harnstoffchloride** entstehen aus secundären aromatischen Basen und Phosgen in Benzollösung (B. 23, 424). Methylphenylharnstoffchlorid

$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}.\text{COCl}$ , Schmp.  $88^\circ$ , Sdep.  $280^\circ$ . **Diphenylharnstoffchlorid**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}.\text{COCl}$ , Schmp.  $85^\circ$ . Mit Benzol und Aluminiumchlorid gehen sie in die Amide von Benzoësäure über (B. 20, 2118; 24, 2108), s. Synthesen der aromatischen Carbonsäuren. Mit Natrium in Aether entsteht aus **Di-p-tolylharnstoffchlorid**, Schmp.  $102^\circ$ , ein tetrasubstituirtes Oxamid (S. 76) (B. 25, 1819, 1825).

**Phenylirte Harnstoffe.** **Phenylharnstoff**  $\text{NH}_2\text{CONHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $144^\circ$ , entsteht 1) aus Cyansäure und Anilin (vgl. I, 391) durch Verdampfen einer Lösung von Anilinchlorhydrat mit Kaliumisocyanat (B. 9, 820); 2) aus Ammoniak und *Carbanil* (S. 74).

Sym. Alkylphenylharnstoffe entstehen durch Einwirkung von Anilin auf Isocyansäureester (I, 408) oder von Phenylisocyanat (S. 74) auf Alkylamine. Sym. **Aethylphenylharnstoff**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCONHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $99^\circ$ . Asym. Alkylphenylharnstoffe, aus Alkylanilinchlorhydrat und Kaliumisocyanat: as-Aethylphenylharnstoff, Schmp.  $62^\circ$ .

Sym. **Diphenylharnstoff**, **Carbanilid**  $\text{CO}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $235^\circ$ , Sdep.  $260^\circ$ , entsteht: 1) aus Phosgen und Anilin (B. 16, 2301); 2) aus Phenylisocyanat und Anilin (A. 74, 15); 3) aus s-Diphenylsulfoharnstoff mit Quecksilberoxyd oder alkoh. Kalilauge (A. 70, 148); 4) aus Anilin und Harnstoff bei  $170^\circ$ ; 5) aus Monophenylharnstoff und Anilin bei  $190^\circ$  (B. 9, 820); 6) aus Diphenylcarbonat mit Anilin bei  $170^\circ$  (B. 18, 516). Das Carbanilid bildet seideglänzende Nadeln, die leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser löslich sind.

as-Diphenylharnstoff  $\text{NH}_2\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $189^\circ$ , zerfällt beim Erhitzen schliesslich in Diphenylamin und Cyansäure. Er entsteht aus Diphenylharnstoffchlorid mit alkoh. Ammoniak bei  $100^\circ$ .

**Triphenylharnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $132^\circ$  und **Tetraphenylharnstoff**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N.CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $183^\circ$ , sind ebenfalls aus Diphenylharnstoffchlorid erhalten worden (B. 9, 398).

**Cyclische Alkylenphenylharnstoffabkömmlinge** vgl. I, 392.

**Aethylenphenylharnstoff** s. B. 24, 2192. **Trimethylenphenylharnstoff** (B. 23, 1173).

**Aethylen-carbanilid**  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2 \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $183^\circ$  (B. 20, 784). **Trimethylen-carbanilid**, Schmp.  $153^\circ$  (B. 20, 783).

**Ureide der phenylirten Harnstoffe** von Monocarbonsäuren (I, 392).

**Acetylphenylharnstoff**  $\text{CH}_3\text{CONH.CO.NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $183^\circ$ . **Acetyl-carbanilid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.N}(\text{COCH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $115^\circ$  (B. 17, 2882).

**Ureide von Oxysäuren** (I, 392). **Glycolylphenylharnstoff**, *Phenylhydantoïn*, Schmp.  $160^\circ$ , aus Phenylglycin und Harnstoff bei  $160^\circ$ . **Diphenylhydantoïn**, Schmp.  $139^\circ$  (B. 25, 2274).

**Phenylirte Pseudoharnstoffderivate** (I, 396). **Aethylisodiphenylharnstoff**, Anilidophenylcarbaminsäureaethyläther  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N:C}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NHC}_6\text{H}_5$ , Oel, aus Carbodiphenylimid mit Alkohol bei  $160-190^\circ$  (B. 27, 926).

**Phenylirte Ureide der Kohlensäure.** **Phenylallophan-säureester**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.NHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $120^\circ$  (J. pr. Ch. [2] 32, 18). **Diphenylallophan-säure** s. B. 4, 246. **Diphenylbiuret**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CONH.CO.NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $210^\circ$  (B. 4, 265). **Triphenylbiuret**, Schmp.  $147^\circ$  (B. 4, 250).

**Phenylhydroxylharnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.NHOH}$  schmilzt bei  $140^\circ$  unter Zersetzung, entsteht aus Carbanil und Hydroxylaminchlorhydrat (A. 263, 264).



**Phenylirte Abkömmlinge der Thiocarbaminsäuren und des Thioharnstoffs** (I, 396). Phenylcarbaminsäurethiomethylester  $C_6H_5NH.COSCH_3$ , Schmp.  $83^0$ , und Aethylester, Schmp.  $74^0$ , entstehen aus Diphenylamidinthioalkylen (S. 73) beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf  $180^0$  (B. 15, 339).

**Phenylsulfurethan, Xanthogenanilid, Thiocarbanilsäureaethylester**  $C_6H_5NHCSOC_2H_5$  oder  $C_6H_5N=C(SH)OC_2H_5$ , Schmp.  $71^0$ , entsteht aus Phenylsenföhl mit Alkohol bei  $120^0$  oder mit alkoh. Kali. Mit primären und secundären Basen setzt es sich zu Phenylsulfoharnstoffen um. Beim Destilliren zerfällt es in Phenylsenföhl und Alkohol (B. 15, 1307, 2164). Mit Ferridecyankalium alkalisch oxydirt geht es in *Aethoxysenföhl* oder *Aethoxybenzothiazol*  $C_6H_4\begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ S \end{smallmatrix}C_2H_5$  (s. d.) über. Es löst sich ähnlich den Phenylthioharnstoffen (s. u.) in Alkalien und bildet auch mit Silber, Quecksilber und Blei Metallverbindungen.

**Phenylimidothiocarbonsäure**  $C_6H_5N:C\begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \\ SH \end{smallmatrix}$  ist nicht bekannt (vgl. I, 397), ihre Aether entstehen durch Einwirkung von Alkyljodiden auf die Metallverbindungen der Phenylsulfurethane oder auf die freien Phenylsulfurethane; ähnlich verhalten sich die Thioacetamide (S. 68) und die Phenylsulfoharnstoffe (s. u.). Oxaethylthiomethylester  $C_6H_5N:C\begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ \diagup \\ SCH_3 \end{smallmatrix}$  siedet bei  $260^0$  unter Zersetzung. Diaethylester, Schmp.  $30^0$  (A. 207, 148).

**Phenyldithiocarbaminsäure-Abkömmlinge.** Die freie Säure zerfällt aus dem Kaliumsalz abgeschieden in Anilin und Schwefelkohlenstoff. Ihr Kaliumsalz  $C_6H_5NHCOSSK$  entsteht beim Kochen von xanthogensaurem Kalium mit Anilin. Es bildet goldgelbe Krystalle (B. 24, 3022).

**Phenyldithiocarbaminsäuremethylester**, Schmp.  $87^0$ , und **Phenyldithiourethan**, Schmp.  $60^0$ , entstehen beim Erwärmen von Phenylsenföhl mit Mercaptanen, Generatoren, in die sie sich beim Erhitzen auf höhere Temperaturen wieder spalten. Sie lösen sich in Alkalien.

**Aethylphenyldithiourethan**  $(C_2H_5)C_6H_5NCSSC_2H_5$ , Schmp.  $68^0$ , Sdep.  $310^0$ , aus Aethyldiphenylamidinthioaethyl (S. 73) mit  $CS_2$  bei  $160^0$ . Diese Verbindungen sind sehr beständig, lösen sich nicht mehr in Alkalien und werden durch  $HgO$  oder alkalische Bleilösung nicht entschwefelt. Beim Erhitzen mit Methyljodid bilden sie, ähnlich dem Phenylsulfurethan und Diphenylsulfoharnstoff Additionsproducte (B. 15, 568, 1308).

**Phenylthiuramsulfür**  $S(CSNHC_6H_5)_2$ , Schmp.  $137^0$  (B. 24, 3023).

**Methylphenylthiocarbaminchlorid**  $(CH_3)C_6H_5N.CSCl$ , Schmp.  $35^0$ , aus Methylanilin und Thiophosgen (B. 20, 1631).

**Phenylsulfoharnstoffe** (vgl. I, 398).

**Phenylsulfoharnstoff, Sulfocarbanilamid**  $NH_2CSNHC_6H_5$ , Schmp.  $154^0$ , aus Phenylsenföhl und Ammoniak. Durch Kochen mit Silbernitrat geht er in Phenylharnstoff (S. 71) über, mit  $HgO$  in Phenylecyanamid. Einwirkung von  $CH_3J$  s. B. 25, 48.

**s-Diphenylsulfoharnstoff, Sulfocarbanilid**  $C_6H_5NHCSNH_2$ , Schmp.  $151^0$ , farblose glänzende Blättchen, die sich leicht in Alkohol lösen (B. 19, 1821). Er entsteht 1) aus Phenylsenföhl (S. 75) und Anilin in alkoholischer Lösung, 2) durch Kochen von Anilin und  $CS_2$  mit alkoholischem Kali unter Entziehung von  $H_2S$ .

Von dem Sulfocarbanilid sind zahlreiche Reactionen untersucht: 1) Jod verwandelt es in Sulfocarbanil (S. 75) und Triphenylguanidin (S. 74). 2) Durch Kochen mit conc. Salzsäure wird es in Phenylsenföhl und Anilin



gespalten. Gemischte sym. Sulfcabanilide, wie  $C_6H_5NH.CSNH.C_6H_4C_2H_5$ , liefern bei dieser Spaltung zwei verschiedene Senföle und zwei verschiedene Basen (B. 16, 2016). 3) Durch Entschwefeln mit  $HgO$  geht er in den sym. Diphenylharnstoff (S. 71) über. 4) In Benzollösung entsteht mit  $HgO$  Carbodiphenylimid (S. 76). 5) Durch Ammoniak und  $PbO$  entsteht Diphenylguanidin, mit Anilin Triphenylguanidin.

Phenyl- und sym. Diphenylsulfoharnstoffe lösen sich in Alkalien zu Salzen, in denen das Metall am Schwefel steht (vgl. Thioacetanilid S. 68).

Ueber Alkylphenylsulfoharbstoffe s. B. 17, 2088; 23, 815; 26, 1686.  
**as-Diphenylsulfoharbstoff**, Schmp. 198°, aus Diphenylaminrhodanid (B. 26, R. 607).  
**Triphenylthioharbstoff**, Schmp. 152° (B. 17, 2092). **Tetraphenylthioharbstoff**  
 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N.CS.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, Schmp. 195°, entsteht durch Erhitzen von *Triphenyl-*  
*guanidin* (S. 74) mit CS<sub>2</sub> (B. 15, 1530).

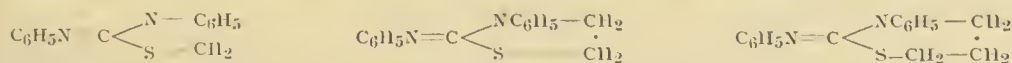
**Phenylsulphydantoïne.** Während sich das früher für Thio- oder Sulphydantoïn gehaltene Product als Pseudothiohydantoïn (I, 401) erwies, sind aromatische Phenylsulphydantoïne bekannt geworden.

Phenyl- $\alpha$ -methylsulphydantoïn  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---N---CO} \\ \text{CS} \diagdown \text{NH.CHCH}_3 \end{array}$  oder  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{---N---CO} \\ \text{HS.C} \diagup \text{N---CHCH}_3, \end{array}$   
Schmp. 184°, aus Phenylsenföl und Alaun durch Zusammenschmelzen  
(B. 24, 3278).

**Phenylirte Pseudosulfoharnstoffderivate** (vgl. I, 398, 400). Man erhält derartige Verbindungen z. B. aus Phenyl- und sym. Diphenylsulfoharnstoff durch Einwirkung von Alkyljodiden und Aetzkali oder besser beim Erwärmen mit Alkyljodiden oder -bromiden in alkoholischer Lösung (B. 25, 48). In letzterem Fall entsteht das Jodhydrat einer Base, die mit Natriumcarbonatlösung abgeschieden wird und von neuem Halogenalkyl zu addiren vermag. Beim Erwärmen mit alkohol. Kali spalten die Imidophenylcarbaminsäurethioester Mercaptane ab.

Imidophenylcarbaminsäurethiomethylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{S})\text{CH}_3$ , Schmp. 71°. Diphenylamidinthiomethyl, *Phenylimidophenylcarbaminsäurethiomethylester*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{S})\text{CH}_3$ , Schmp. 110°. Beide liefern beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Phenylcarbaminsäurethiomethylester (S. 72), woraus die Stellung der Methylgruppe am Schwefel folgt. Mit alkohol. Ammoniak auf 120° erhitzt entstehen Phenylguanidine (S. 74) und Mercaptan. Mit  $\text{CS}_2$  erhitzt geht das Diphenylamidinthiomethyl in Phenylsenfö (S. 75) und Phenyldithiocarbaminsäureester (S. 72) über (B. 15, 343).

Mit  $\text{CH}_2\text{J}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}_2\text{Br}$ ,  $\text{CH}_2.\text{Br}.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  liefert der Diphenylthioharustoff cyclische Abkömmlinge des Pseudosulfoharustoffs (B. **21**, 1872):



Der Aethylenabkömmling enthält den sog. Thiazolring, der Trimethylenabkömmling den nächst höheren, mit dem Thiazolring homologen Ring.

Pseudo-phenylthiohydantoïnsäure  $\text{N} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{S} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $150^\circ$ , und Pseudo-diphenylthiohydantoïnsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  entstehen aus Phenyl- und Diphenylthioharnstoff mit Chloressigsäure. Durch Abspaltung von Wasser gehen diese Verbindungen in

**Pseudo-phenylthiohydantoïn**  $\text{HN:C} \begin{cases} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \\ \text{S} \text{---} \text{C}_{11}\text{H}_{21} \end{cases}$ , Schmp. 178°, und **Pseudo-**

**diphenylthiohydantoïn**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \\ \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $176^\circ$ , über. Beide Verbindungen zerfallen beim Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak bezw. Anilin und *Phenylsenfölessigsäure*  $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO} \\ \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  (I, 401) (A. 207, 128; B. 14, 1660).

**Phenylhydroxylthioharnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCSNHOH}$ , Schmp.  $106^\circ$ , aus Hydroxylamin und Phenylsenföl, zersetzt sich leicht in  $\text{H}_2\text{O}$ , S und Phenylcyanamid (B. 24, 378).

**Phenylthiosemicarbazid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2$  schmilzt bei  $140^\circ$  unter Zersetzung; entsteht aus Phenylsenföl und Hydrazinhydrat. Es setzt sich mit Aldehyden unter Hydrazonbildung um. Durch Erhitzen mit Ameisensäure oder Carbonsäurechloriden liefert es Thiobiazolinabkömmlinge (s. d.),

wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \text{---} \text{N} \\ \text{S} \text{---} \text{CH} \end{smallmatrix}$  Phenylimido-thiobiazolin (B. 27, 613).

### Phenylirte Guanidinderivate (vgl. I, 401).

**Diphenylguanidin**, *Melanilin*  $\text{NH}:\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $147^\circ$ , entsteht aus Cyananilid (S. 75) und Anilinchlorhydrat, also auch durch Einwirkung von Chloreyan (I, 411) auf trockenes Anilin. Es ist, wie das Guanidin selbst, eine einsäurige Base. Durch  $\text{CS}_2$  wird es in Diphenylsulfoharnstoff und Rhodanwasserstoff zersetzt.

**$\alpha$ -Triphenylguanidin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $143^\circ$ , entsteht beim Erhitzen von Diphenylharnstoff oder Diphenylsulfoharnstoff für sich oder mit Kupfer auf  $140^\circ$ , ferner durch Erwärmen der alkoh. Lösung von Diphenylsulfoharnstoff und Anilin mit PbO oder HgO, oder durch Kochen derselben mit Jodlösung.  $\text{CS}_2$  spaltet es in Diphenylsulfoharnstoff und Phenylsenföl (S. 75).

**$\beta$ -Triphenylguanidin**  $\text{NH}:\text{C} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $131^\circ$ , ist durch Erhitzen von Cyananilid mit Diphenylaminchlorhydrat erhalten worden.  $\text{CS}_2$  spaltet es in Diphenylamin, Phenylsenföl und Rhodanwasserstoff.

**Sym. Tetraphenylguanidin**  $\text{NH}:\text{C}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ , Schmp.  $130^\circ$ , entsteht durch Einwirkung von CNCl auf Diphenylamin bei  $170^\circ$ .

### Phenylirte Nitrile und Imide der Kohlensäure (vgl. I, 406).

**Phenylisocyanat**, *Carbanil*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CO}$ , eine bei  $166^\circ$  siedende, beissend riechende Flüssigkeit, entsteht: 1) durch Destillation von Oxanilid oder 2) von Carbanilsäureestern mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  (B. 25, 2578 Anm.); ferner 3) aus Diazobenzolsalzen (S. 91) durch Einwirkung von Kaliumcyanat und Kupfer (B. 25, 1086); 4) durch Leiten von Phosgen ( $\text{COCl}_2$ ) in geschmolzenes Anilinchlorhydrat (B. 17, 1284) oder 5) aus Phenylsenföl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CS}$  beim Erhitzen mit HgO auf  $170^\circ$  (B. 23, 1536).

Das Carbanil verhält sich ganz ähnlich wie die Isocyansäurealkylester (vgl. I, 408): Mit Wasser geht es in Diphenylharnstoff (S. 71) über. Mit Alkoholen und Phenolen verbindet es sich zu Carbanilsäureestern, eine Reaction, die zum Nachweis der *alkoholischen Hydroxyle* dienen kann (B. 18, 2428, 2606). Ähnlich reagirt es mit der SH Gruppe, sowie auch mit der Hydroxylgruppe der Aldoxime und Ketoxime. Mit der Gruppe  $\text{C}:\text{O}$  und der Gruppe  $\text{C}:\text{S}$  reagirt das Carbanil nicht (B. 25, 2578).

Mit  $\text{NH}_3$  entsteht Phenylharnstoff (S. 73). In Diazoamidverbindungen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{NHR}'$  wird der Wasserstoff der Amidogruppe ersetzt (S. 95) (B. 22, 3109).



Alle diese Phenylecyanatreactionen, welche bei Abwesenheit von Wasser erfolgen, finden nach H. Goldschmidt in normaler Weise ohne Umlagerungen statt und eignen sich daher zu *Constitutionsbestimmungen*. (B. 23, 2179).

Durch Erhitzen von Carbanil mit Benzol und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  entsteht Benzoylanilid (s. Synthesen der Benzoësäure und ihrer Homologen).

Triphenylisocyanurat  $\text{C}_3\text{O}_3(\text{NC}_6\text{H}_5)_3$ , Schmp.  $275^\circ$  (vgl. I, 411), entsteht. 1) durch Polymerisation aus Carbanil beim Erhitzen mit Kaliumacetat (B. 18, 3225); 2) durch Einwirkung von conc. Salzsäure bei  $150^\circ$  auf Triphenylisomelamin.

Triphenylecyanurat  $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ , Schmp.  $224^\circ$ , wird durch Einwirkung von Cyan- oder Cyanurchlorid auf Phenolnatrium erhalten (vgl. I, 410).

Isocyanphenylchlorid, *Phenylimidocarbonylchlorid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CCl}_2$ , Sdep.  $209^\circ$  (corr.), farbloses, stechend riechendes Oel, das aus Phenylisocyanid (S. 69) und Chlor in Chloroformlösung entsteht und mit Anilin in  $\alpha$ -Triphenylguanidin übergeht (A. 270, 282).

Rhodauphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}:\text{CN}$ , Sdep.  $231^\circ$ , ist isomer mit Phenylsenföf. und dem *Methenylamidothiophenol*  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \text{N} \diagdown \end{smallmatrix} \text{CH}$  (s. Amidothiophenole). Es entsteht durch Einwirkung 1) von Rhodanwasserstoffsäure auf Diazobenzolsulfat (S. 91); 2) von Cyanchlorid auf Thiophenolblei. Es verhält sich ähnlich wie die Alkylrhodanester (I, 415).

**Phenylsenföf**, *Sulfcarbanil*, *Isothiocyansäure-phenylester*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{CS}$ , Sdep.  $222^\circ$ , ist eine farblose, senföfartig riechende Flüssigkeit. Es entsteht aus Diphenylsulfoharnstoff (S. 72) durch Abspaltung von Anilin mittelst heisser Schwefelsäure, oder conc. Salzsäure, oder am besten mit conc. Phosphorsäure (B. 15, 986); 2) neben Triphenylguanidin (S. 74) aus Diphenylsulfoharnstoff mit alkoh. Jodlösung; 3) durch Einwirkung von Thiophosgen auf Anilin.

Beim Erhitzen mit Kupfer oder mit Zinkstaub wird es in Benzonitril verwandelt, indem das zunächst entstehende Phenylisocyanid (S. 69) sich bei der Reactionstemperatur in Benzonitril umlagert (s. synthetische Bildungsweisen der Benzoësäure und ihrer Homologen). Mit wasserfreien Alkoholen auf  $120^\circ$  erhitzt, oder durch alkoh. Kalilösung geht es in Phenylsulfurethane (S. 72) über. Mit Ammoniak, Anilin, Hydrazin, Hydroxylamin geht es in Phenylsulfoharnstoffe (S. 72) über. Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenoläthern und Thiophenoläthern vereinigt sich das Phenylsenföf unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid zu Thioaniliden von Carbonsäuren (B. 27, 1733).

### Phenylirte Cyanamidderivate (vgl. I, 418).

**Phenylecyanamid**, *Cyananilid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}:\text{CN} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , Schmp.  $47^\circ$ , es verliert im Exsiccator das Krystallwasser, wird flüssig und bildet an feuchter Luft wieder das Hydrat. Bei längerem Stehen oder Erhitzen polymerisirt es sich zu Triphenylisomelamin. Es entsteht, 1) wenn man Chloryan in eine ätherische Anilininlösung leitet, 2) durch Erhitzen von Phenylsulfoharnstoff (S. 72) mit  $\text{PbO}$  oder Bleiacetat und Alkali (B. 18, 3220). Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether und verbindet sich mit  $\text{H}_2\text{S}$  wieder zu Phenylsulfoharnstoff.

Diphenylecyanamid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}:\text{CN}$ , Schmp.  $73^\circ$ , aus  $\alpha$ -Diphenylthioharnstoff (S. 72) mit ammoniakalischer Silberlösung (B. 26, R. 607).

Carbodiphenylimid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}:\text{NC}_6\text{H}_5$ , bildet eine dicke Flüssigkeit, die sich unter gewöhnlichem Druck nicht unverändert destilliren lässt, aber bei



30 mm unzersetzt bei  $218^{\circ}$  übergeht. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck lagert sich das Carbodiphenylimid zum Theil in eine polymere, bei  $161^{\circ}$  schmelzende Modification um, die das dreifache Molekulargewicht besitzt (B. 28, 1004). Carbodiphenylimid entsteht 1) durch Einwirkung von HgO auf eine Lösung von sym. Diphenylsulfoharnstoff (S. 72) in Benzol, 2) durch Destillation von  $\alpha$ -Triphenylguanidin (S. 74). Mit Wasser verbindet es sich zu sym. Diphenylharnstoff, mit  $H_2S$  zu sym. Diphenylsulfoharnstoff, mit Anilin zu  $\alpha$ -Triphenylguanidin (vgl. auch o-Phenylendiamin (S. 82).

**Triphenylmelamin.** *Triphenylecyanurtriamid*  $C_3N_3(NHC_6H_5)_3$ , Schmp.  $228^{\circ}$ , entsteht durch Einwirkung von Cyanurchlorid auf Anilin oder durch Erhitzen von Trithiocyanursäuremethylester mit Anilin auf  $250-300^{\circ}$  (B. 18, 3218).

**Hexaphenylmelamin**  $C_3N_3[N(C_6H_5)_2]_3$ , Schmp.  $300^{\circ}$ , aus Cyanurchlorid und Diphenylamin.

**Triphenylisomelamin**  $C_3(NC_6H_5)_3(NH)_3$ , Schmp.  $185^{\circ}$ , entsteht durch Polymerisation von Phenylecyanamid (S. 75), ferner durch Einwirkung von Bromcyan auf Anilin. Durch Erwärmen mit Salzsäure werden in ihm schrittweise die NH-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt unter schliesslicher Bildung von Isocyanursäure-triphenylester (S. 75) (B. 18, 3225).

Ausser dem normalen und dem Isotriphenylmelamin sind noch asym. Triphenylmelamine bekannt (B. 18, 228).

### Dicarbonsäureanilide.

Die Oxalsäure und ihre Homologen, sowie die ungesättigten Dicarbonsäuren bilden Anilsäuren und Dianilide, entsprechend den Aminsäuren und Diamiden (I, 428). Diejenigen Dicarbonsäuren, welche Anhydride zu bilden vermögen, geben ausserdem Anile oder Phenylimide, entsprechend den Imiden (I, 440).

Die Anilsäuren erhält man 1) durch theilweise Spaltung der Dianilide, 2) durch Vermischen der Aether- oder Chloroformlösungen der Anhydride mit Anilin (B. 20, 3214), 3) aus den Anilen durch Aufspaltung. Aus den Anilsäuren werden die Anile durch Behandlung mit  $PCl_5$  (B. 21, 957), oder Acetylchlorid zurückgebildet, die auch beim Erhitzen der Säuren oder Anhydride mit Anilin auftreten. Eine grössere Anzahl dieser Verbindungen sind im ersten Theil im Anschluss an die betreffenden Säuren erwähnt worden.

**Phenylaminabkömmlinge der Oxalsäure.** **Oxanilsäure**  $C_6H_5NH.CO.CO_2H$ , Schmp.  $150^{\circ}$  (über eine isomere Oxanilsäure, Schmp.  $210^{\circ}$ , s. A. 270, 295) entsteht beim Erhitzen von Oxalsäure mit Anilin (B. 23, 1820), aus Oxanilid mit alkohol. Kali, aus Citraconanilsäure (I, 455) durch Oxidation mit  $MnO_4K$ . (B. 23, 747). **Methylester**, Schmp.  $114^{\circ}$ , (A. 254, 10). **Aethylester**, Schmp.  $66^{\circ}$ . **Chlorid**, Schmp.  $82^{\circ}$  (B. 23, 1823).

**Oxanilid**  $(CONHC_6H_5)_2$ , Schmp.  $245^{\circ}$ . **Tetra-p-tolyloxamid**  $[CON[4](C_6H_4[1]CH_3)_2]_2$ , Schmp.  $127^{\circ}$ , aus p-Ditolylharnstoffchlorid. **Oxanildioxim**  $[C:(NOH)(NHC_6H_5)]_2$ , schmilzt bei  $215^{\circ}$  unt. Zers., entsteht aus *Dibromglyoximperoxyd* (I, 413). **Halborthooxalsäuredianilidomethylester**  $CO_2CH_3.C(NH.C_6H_5)_2OCH_3$  und **Phenylimidoxalsäuredimethylester**  $CO_2CH_3.C:NC_6H_5(OCH_3)$ , Schmp.  $111^{\circ}$ , entstehen aus Dichloroxalsäureester (B. 28, 60) und Anilin.

**Phenylloxaminsäurediphenylamidin**  $C_6H_5NHCO.C \begin{smallmatrix} NHC_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ NC_6H_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $134^{\circ}$ , aus Halborthooxalester (I, 427) und aus *Oxanildichloridsreathylester* (A. 184, 268).

o-Nitrooxanilsäure, Schmp. 112°. o-Dinitroxanilid (A. 209, 369).

Malonanilsäure  $C_6H_5NHCOCH_2CO_2H$  schmilzt bei 132° unter Zersetzung in  $CO_2$  und Acetanilid. Sie entsteht auch durch eine eigenthümliche Umlagerung von acetylphenylcarbaminsäurem Natrium aus Natriumacetanilid mit  $CO_2$ , beim Erhitzen auf 140° (B. 18, 1359). Mit  $PCl_5$  bildet sie *Trichlorchinolin* (B. 18, 2975). Malonanilid  $CH_2(CONHC_6H_5)_2$ , Schmp. 223° (B. 17, 135, 235).

Succinanilsäure, Succinanil (I, 440).

Fumaranilsäure, Fumaranilsäurechlorid, Fumarsäuredianilid (I, 449). Maleinanilsäure, Maleinanil (I, 450). Dichlormaleinanil, Dichlormaleinanildichlorid, Dichlormaleinanildimethylester, Dichlormaleinimidanil, Dichlormaleinindianil (I, 454). Citraconanilsäure, Citraconanil (I, 455). Itaconanilsäure (I, 456).

Anilidodicarbonsäuren vgl. Phenylasparaginanilsäure, Phenylasparaginanil (I, 476).  $\beta$ -Anilidobrenzweinsäure (I, 478). Psendoitaconanilsäure (I, 479).

Phenylirte Ureide von Dicarbonsäuren: Phenylparabansäure  $CO < \begin{smallmatrix} N(C_6H_5) - CO \\ NH - CO \end{smallmatrix}$ , Schmp. 208° und Diphenylparabansäure, Schmp. 204°, entstehen z. B. aus den entsprechenden Carbamiden mit Aethoxalsäurechlorid (J. pr. Ch. [2] 32, 20).

**Substitutionsproducte des Anilins.** Von den Substitutionsproducten der primären Phenylamine beanspruchen nur die Anilinabkömmlinge eine grössere Bedeutung, da an ihnen die Gesetzmässigkeiten der Substitution von aromatischen Amidoverbindungen beobachtet wurden und sie Zwischenglieder bei zahlreichen Constitutionsbestimmungen sind.

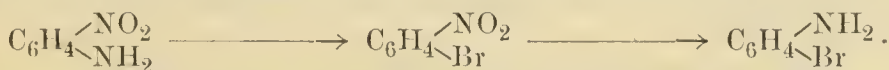
**Halogenaniline.** Bildungsweisen. 1) Das Anilin unterliegt, wie das Phenol, weit leichter der Substitution als das Benzol. Lässt man auf die wässrige Lösung von Anilinsalzen Chlor- oder Bromwasser einwirken, so treten die Halogenatome in [2,4,6]-Stellung.

Geht man vom Acetanilid (S. 68) aus, so erhält man durch Cl und Br zunächst p- und o-Monosubstitutionsproducte, letztere werden sogleich in op-Disubstitutionsproducte umgewandelt. Lässt man dagegen Cl und Br bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure auf Anilin einwirken, so entstehen m-Verbindungen. Durch die Verbindung mit den starken Säuren wird der Charakter der Amidogruppe negativ (B. 22, 2903). Die meta-substituirten Aniline bilden Tetra- und Pentasubstitutionsproducte (B. 15, 1328).

Jod vermag die Aniline direct zu substituiren, da die entstehende HJ-Säure durch überschüssiges Anilin gebunden wird:



2) Glatt gewinnt man die Monohalogenaniline aus den Monohalogennitroverbindungen, die ihrerseits aus den Nitroamidoverbindungen erhalten werden. Die Uebergänge vermitteln die Diazoverbindungen (S. 89), z. B.:



Das p-Chloranilin ist eine stärkere Basis als die o- und die m-Verbindung (B. 10, 974).



	[1,2]-, o-		[1,3]-, m-		[1,4]-, p-		
	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.	
$\text{FC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	—	—	—	—	flüssig	188°	(A. 243, 222)
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	flüssig	207°	flüssig	230°	70°	230°	(A. 176, 27)
$\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	31°	229°	18°	251°	63°	zers.	(B. 8, 364)
$\text{JC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	56°	—	27°	—	63°	—	(G. 17, 487)

Von den höheren Halogensubstitutionsproducten des Anilins seien die folgenden erwähnt: Aus Acetanilid entstehen:

$\alpha$ -[1NH<sub>2</sub>,2,4]-Dichloranilin, Schmp. 63°, Sdep. 245° (B. 7, 1602).

$\alpha$ -[1NH<sub>2</sub>,2,4]-Dibromanilin, „ 79° (A. 121, 266).

Aus den entsprechenden Nitroverbindungen wurden erhalten:

$\beta$ -[1,4,2NH<sub>2</sub>]-Dichloranilin, Schmp. 54°, Sdep. 250° (A. 196, 215).

$\beta$ -[1,4,2NH<sub>2</sub>]-Dibromanilin, „ 51° (A. 165, 180).

Aus Anilin entstehen mit Cl und Br:

[1NH<sub>2</sub>,2,4,6]-Trichloranilin, Schmp. 77°, Sdep. 262° (J. pr. Ch. [2] 16, 449; B. 27, 3151).

[1NH<sub>2</sub>,2,4,6]-Tribromanilin, „ 119° (B. 16, 635).

Man kann die 5 Benzolwasserstoffatome des Anilins durch Chlor oder Brom substituieren:

Pentachloranilin, Schmp. 232°. Pentabromanilin, Schmp. 222°.

Eliminiert man mittelst der Diazoverbindungen (S. 89) die Amidogruppe, so erhält man Halogenbenzole.

**Nitraniline**  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  sind isomer mit der Diazobenzolsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN}_2$  (S. 84). Salpetersäure verwandelt das Anilin in Nitrophenole. 1) Um Mono- und Disubstitutionsproducte zu erhalten, nitriert man Acetanilid (S. 77). Durch die Acetylgruppe wird die Amidogruppe geschützt, es entstehen zunächst p- und o-Nitracetanilid. Nitriert man aber Anilin bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure, so entsteht neben Para- und Orthonitranilin auch Metanitranilin (B. 10, 1716; 17, 261), und zwar um so reichlicher, je mehr Schwefelsäure zugegen (S. 77). Es findet hierbei eine Bindung der Amidgruppe und gleichsam Umwandlung in eine saure Gruppe statt, wodurch Metasubstitution hervorgerufen wird (S. 53).

2) Die Nitraniline können durch Erhitzen der Halogennitrobenzole mit alkoholischem Ammoniak auf 150—180° erhalten werden; ferner durch Erhitzen der Nitrophenoläther, wie  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ , mit wässrigem Ammoniak. In beiden Fällen reagieren nur die Para- und Ortho-, nicht aber die Metaderivate.

3) Durch theilweise Reduction von Polynitroverbindungen (S. 55, 56).

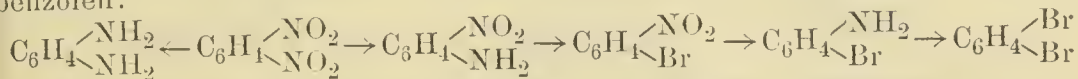
4) Durch Erhitzen von Nitroamidobenzolsulfosäuren mit Salzsäure auf 170° (B. 18, 294).

5) o- und p-Nitranilin entstehen durch Umlagerung von Diazobenzolsäure (S. 84):

[1,2]-, o-Nitranilin,	Schmp. 71°;	Acetv. Schmp. 92°.
[1,3]-, m-Nitranilin,	„ 114°;	„ „ 142°.
[1,4]-, p-Nitranilin,	„ 147°;	„ „ 207°.



Die Basicität der Nitrane nimmt schrittweise ab in der Reihenfolge m-, p-, o- (B. 19, 337). Die Nitroaniline verknüpfen die Diamido- und Dinitrobenzole mit den Nitrohalogen-, Amidohalogen- und Dibrombenzolen:



Ortho- und Paranitrilanilin (nicht aber Meta-) geben beim Kochen mit Alkalien, durch Abspaltung von  $\text{NH}_3$ , die entsprechenden Nitrophenole  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{OH}$ ; noch leichter reagieren Di- und Trinitroaniline.

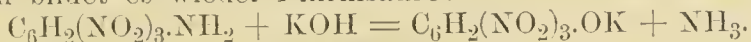
Mit der Vermehrung der Zahl der Nitrogruppen nehmen die Nitrane immer mehr den Charakter von Säureamiden an.

Aus den entsprechenden Dinitrophenolen oder Polynitrohalogenbenzolen mit  $\text{NH}_3$  wurden erhalten:

$\alpha$ -[1 $\text{NH}_2$ ,2,4]-Dinitranilin, Schmp. 182°.

$\beta$ -[1 $\text{NH}_2$ ,2,6]-Dinitranilin, „ 138°.

[1 $\text{NH}_2$ ,2,4,6]-Trinitranilin, *Pikramid*  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{NH}_2$ , Schmp. 186°, entsteht aus Pikrinsäure mittelst des Pikrylchlorides (S. 52) oder des Pikrinsäureäthers; ersteres reagiert mit wässrigem Ammoniak schon in der Kälte. Es bildet orangerothe Nadeln und schmilzt bei 186°. Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es wieder Pikrinsäure:



**Nitrodiphenylamine.** Während sich Chlor- und Brombenzol nicht mit Anilin umsetzen, erhält man aus o-Bromnitrobenzol und aus Polynitrohalogenbenzolen mit Anilin neben Anilinhalogenshydrat Nitrodiphenylamin. Man kann auch ein Säureradikal, z. B. Benzoyl, in die Imidogruppe einführen und dann nitriren. Bei der Nitrirung von Diphenylamin selbst entsteht Hexanitrodiphenylamin.

o-Nitrodiphenylamin, Schmp. 75° (B. 22, 903).

p-Nitrodiphenylamin, „ 132° (B. 15, 826).

p-Dinitrodiphenylamin, „ 214° (B. 15, 826).

[2,4,6]-Trinitrophenyl-phenylamin, Smp. 175°, aus Pikrylchlorid (B. 3, 126).

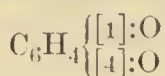
Hexanitrodiphenylamin, Schmp. 238°, ist eine Säure. Es löst sich in Alkalien mit purpurrother Farbe unter Bildung von Salzen. Sein Ammoniumsalz ist ein ziegelrothes Pulver; es fand vor Einführung der Azofarben unter dem Namen Aurantia als Orange-Farbstoff für Wolle und Seide Verwendung.

### Nitrosoverbindungen der primären, secundären und tertiären aromatischen Amine.

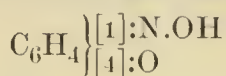
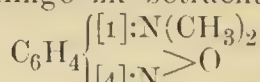
Bildungsweisen: 1) Behandelt man die Nitrosamine von Monomethylanilin oder Diphenylamin (S. 84) mit alkoholischer Salzsäure, so lagern sie sich um in p-Nitrosoverbindungen (B. 19, 2991). 2) Die tertiären Dialkylaniline liefern mit salpetriger Säure oder ihre Chlorhydrate mit Natriumnitrit p-Nitrosoverbindungen (Baeyer u. Caro, B. 7, 963). 3) Die Nitrosophenole liefern mit Ammoniumacetat und Chlorammonium geschmolzen p-Nitrosoaniline (B. 21, 729).

Verhalten. Die p-Nitrosoverbindungen der secundären und der tertiären aromatischen Amine spalten sich beim Erhitzen mit Natronlauge in Nitrosophenolnatrium und Alkylamine (I, 163). Die Nitrosophenole werden von den meisten Chemikern als die Monoxime der Parachinone aufgefasst. Im Anschluss an diese Formulirung der Nitrosophenole sind

viele geneigt, die p-Nitrosoverbindungen der secundären und tertiären aromatischen Amine ebenfalls als Chinonabkömmlinge zu betrachten:



p-Chinon

p-Chinonmonoxim,  
p-Nitrosophenol.

p-Nitrosodimethylanilin.

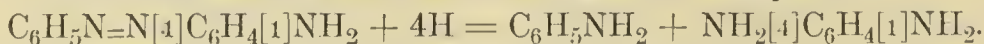
p-Nitrosoanilin  $\text{NO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NH}_2$ , Schmp.  $173^\circ$ , stahlblaue Nadeln (B. 21, 729). p-Nitrosomonomethylanilin  $\text{NO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NHCH}_3$ , Schmp.  $118^\circ$ , bildet blauschillernde Blätter, ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge und aus der Lösung mit  $\text{CO}_2$  fällbar. Beim Erhitzen mit Natronlauge zerfällt es in Methylamin und Nitrosophenolnatrium. p-Nitrosomonaethyl-anilin, Schmp.  $78^\circ$ .

p-Nitrosodimethylanilin  $\text{NO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Schmp.  $85^\circ$ , bildet grosse grüne Blätter. Durch Kaliumpermanganat und Ferridcyankalium wird es zu p-Nitrodimethylanilin oxydirt, durch Reduction wird es in das für die Farbstofftechnik wichtige p-Amidodimethylanilin umgewandelt. Natronlauge spaltet es in Nitrosophenol und Dimethylamin. Sein Chlorhydrat ist in kaltem Wasser schwer löslich. p-Nitrosodiaethylanilin, Schmp.  $84^\circ$ .

p-Nitrosodiphenylamin, Schmp.  $143^\circ$ , bildet grüne Tafeln und wird aus Diphenylnitrosamin mit Salzsäuregas erhalten (B. 20, 1252; 21, R. 227).

### C. Diamine.

Bildungsweisen. Die aromatischen Diamine, deren Amidogruppen am Benzolkern stehen, werden 1) durch Reduction a) der Nitroamido-, b) der Dinitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure bereitet. 2) Aus Monaminen, indem man diese in Amidoazokörper (S. 95) umwandelt und letztere durch Reduction spaltet:



3) Aus Diamidobenzoëssäuren unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  durch Erhitzen mit Baryt, eine Reaction, die zur Ermittlung der Constitution der drei Phenylendiamine von besonderer Bedeutung geworden ist (S. 21).

4) Diphenylirte Diamidobenzole  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$  entstehen durch Erhitzen der Dioxybenzole: *Resorcin* und *Hydrochinon* (s. d.) mit Anilin und  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{ZnCl}_2$ .

Eigenschaften. Die Diamine sind feste farblose, unzer setzt flüchtige Körper, die sich an der Luft rasch bräunen. Sie sind zweisäurige Basen und geben meist gut krystallisirende Salze. Kennzeichnend sind die Färbungen ihrer Lösungen auf Zusatz von Eisenchlorid. Die Amidwasserstoffatome sind in derselben Weise ersetzbar wie bei den Monaminen.

Diamidobenzole oder Phenylendiamine  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ . Die o-Verbindung wird aus o-Nitranilin bereitet. Am leichtesten ist die m-Verbindung aus m-Dinitrobenzol (S. 51) zugänglich. Die p-Verbindung wird durch Spaltung von Amidoazobenzol erhalten (Z. f. Ch. (1866) 136). Ueber die Bedeutung der Beziehungen der drei Phenylendiamine zu den 6 Diamidobenzoëssäuren s. S. 21.



[1,2]-, o-Phenylendiamin,	Schmp. 102 <sup>0</sup> ,	Sdep. 252 <sup>0</sup> .
[1,3]-, m-Phenylendiamin,	„ 63 <sup>0</sup> ,	„ 287 <sup>0</sup> .
[1,4]-, p-Phenylendiamin,	„ 147 <sup>0</sup> ,	„ 267 <sup>0</sup> .

**o-Phenylendiamin** wird in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt unter Bildung von Diamidophenazinchlorhydrat (B. 27, 2782). Bei der S. 82 gegebenen Uebersicht über die zahlreichen o-Condensationen, deren die o-Diamine fähig sind, ist das o-Phenylendiamin meist als Beispiel benutzt. o-Amidophenylurethan, Schmp. 86<sup>0</sup>.

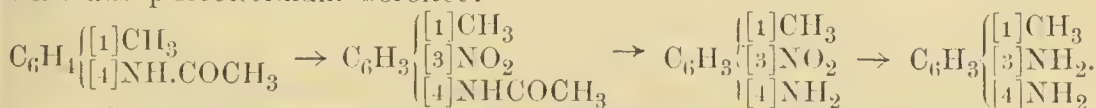
**m-Phenylendiamin** geht mit salpetriger Säure in *Triamidoazobenzol* (s. d.) oder *Bismarckbraun* über, es färbt daher eine verdünnte Lösung von salpetriger Säure intensiv gelb und kann zur quantitativen Bestimmung der letzteren in Wasser dienen (B. 14, 1015). Ueber Einwirkung von COCl<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub> und Oxalester vgl. B. 7, 1263; 21, R. 521; 24, 2113.

**p-Phenylendiamin** oxydirt sich durch Luftsauerstoff zu dunkelgranatrothen Krystallen des bei 230—231<sup>0</sup> unter Zersetzung schmelzenden Tetraamidodiphenyl-p-azophenyl  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} [1]N[1]C_6H_3[2,5](NH_2)_2 \\ [4]N[1]C_6H_3[2,5](NH_2)_2 \end{smallmatrix}$  (B. 27, 480). Durch MnO<sub>2</sub> und Schwefelsäure wird es in *Chinon* (s. d.), durch Chlorkalk in *Chinondichlorimid* (s. d.) verwandelt. p-Amidodimethylanilin NH<sub>2</sub>[4]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[1]N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Schmp. 41<sup>0</sup>, Sdep. 257<sup>0</sup>, wird durch Reduction von p-Nitroso- oder p-Nitrodimethylanilin (S. 80) und durch Spaltung von *Helianthin* (S. 125) oder p-Dimethylamidoazobenzol (B. 16, 2235) gewonnen. In saurer Lösung gibt es mit H<sub>2</sub>S und Eisenchlorid eine dunkelblaue Färbung: *Methylenblau* (s. d.), und dient daher als empfindlichstes Reagenz auf Schwefelwasserstoff. Formyl-p-amidodimethylanilin s. B. 27, 602.

**Diamidotoluole, Toluylendiamine.** Die 6 der Theorie nach denkbaren Isomeren sind bekannt:

1. [1CH<sub>3</sub>,2,3]-Toluylendiamin, Schmp. 61<sup>0</sup>, Sdep. 255<sup>0</sup> (A. 228, 243).
2. [1CH<sub>3</sub>,3,4]-Toluylendiamin, „ 88<sup>0</sup>, „ 265<sup>0</sup>.
3. [1CH<sub>3</sub>,2,4]-Toluylendiamin, „ 99<sup>0</sup>, „ 280<sup>0</sup> (vgl. Toluylenroth).
4. [1CH<sub>3</sub>,2,6]-Toluylendiamin, „ 103<sup>0</sup> . . . (B. 17, 1959).
5. [1CH<sub>3</sub>,3,5]-Toluylendiamin. flüssig, Sdep. 284<sup>0</sup> (A. 217, 200).
6. [1CH<sub>3</sub>,2,5]-Toluylendiamin, Schmp. 64<sup>0</sup>, „ 273<sup>0</sup>.

[1,3,4]-Toluylendiamin ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin, es wird aus p-Acettoluidin bereitet:



[1,2,4]-Toluylendiamin dient als Ausgangskörper zur Bereitung von *Toluylenroth* (s. d.).

**Xylylendiamine:** [1,3,2,4]-Diamido-m-xylol, Schmp. 64<sup>0</sup> (B. 17, 2426). [1,3,4,6]-Diamido-m-xylol, Schmp. 104<sup>0</sup>. [1,2,3,5]-, o-Diamido-m-xylol, Schmp. 77<sup>0</sup>.

[1,2,3,5,6]-, o-Diamidopsendocumol, Schmp. 90<sup>0</sup>. [1,4,3,5,6]-, p-Diamidopsendocumol, Schmp. 78<sup>0</sup> (B. 24, 1647). Diamidomesitylen, Schmp. 90<sup>0</sup> (A. 141, 134; 179, 176) u. a. m.

Di- und tetraalkylirte Phenylendiamine s. S. 102.

Phenylirte Phenylendiamine oder o- und p-Amidodiphenylaminderivate entstehen durch die sog. o- oder p-Semidinumlagerung geeigneter Hydrazobenzole (S. 103).

### Die Condensationen der o-Diamine.

Die o-Diamine besitzen in hervorragendem Maasse die Fähigkeit, Condensationsproducte zu bilden, und zwar meist aus fünf oder sechs Atomen



bestehende Ringsysteme, die im Zusammenhang erst bei den *heterocyclischen* Kohlenstoffverbindungen abgehandelt werden. Den m- und p-Diaminen geht diese Fähigkeit ab. Die Condensation erfolgt, indem Wasserstoffatome beider Amidogruppen eines o-Diamins durch mehrwertige Atomgruppen ersetzt werden; manchmal treten dabei die in o-Stellung befindlichen Stickstoffatome untereinander in Bindung.

1) Durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SeO}_2$  entstehen *Piazthiole* (s. d.) und *Piazselenole* (s. d.).

2) Durch salpetrige Säure werden *Azimide* (s. d.) erhalten.

3) Mit Carbonsäuren, deren Chloriden und Anhydriden, sowie mit Aldehyden liefern die o-Diamine *cyclische Amidine*: *Anhydrobasen* oder *Aldehydine* (Ladenburg), Substanzen, die mit den *Glyoxalinen* (I, 316) oder *Imidazolen* nahe verwandt sind und später im Anschluss an diese abgehandelt werden. Derartige Condensationen treten auch ein bei der Reduction acidylirter o-Nitroamidoverbindungen (Hobrecke).

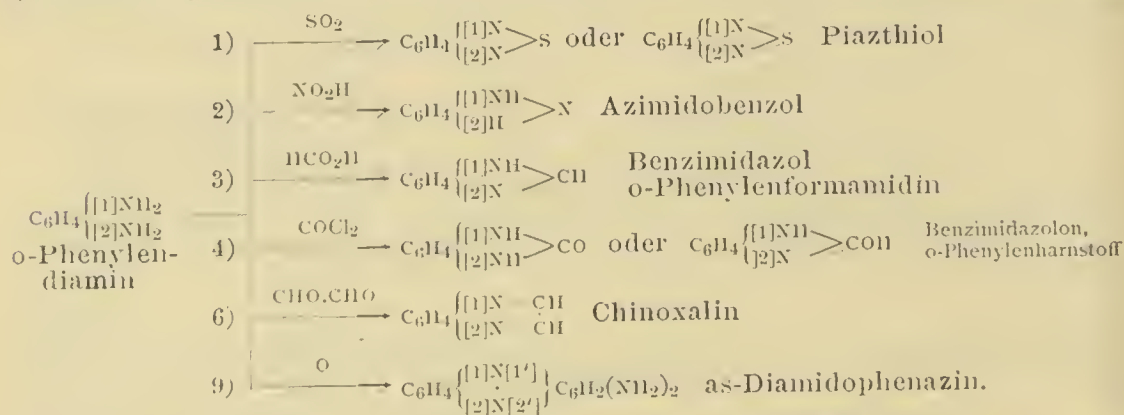
4) Durch  $\text{COCl}_2$  und  $\text{CSCl}_2$  oder  $\text{CS}_2$  bilden sich *cyclische Harnstoff-* und *Thioharnstoffderivate*, ebenso durch Condensation mit Harnstoff und Thioharnstoff sowie mit Rhodanammonium (S. 83).

5) Durch Carbodiimide (S. 76) und Phenylsenföle (S. 75) entstehen *cyclische Guanidinderivate*.

6) Sehr bemerkenswerth ist ferner die Umsetzung von o-Diaminen mit Glyoxal und anderen  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen, auch mit Traubenzucker, unter Wasseraustritt zu sog. *Chinoxalinen* (Hinsberg).

Verwandte sechsgliedrige Ringe bilden sich 7) durch Condensation von o-Diaminen mit Cyan. 8) Durch Condensation mit o-Dioxybenzol.

9) Durch Oxydation von o-Phenylendiamin entsteht *as-Diamidophenazin*.



Aehnliche Condensationsreactionen, wie die o-Diamine, zeigen die o-Amidophenole und die o-Amidothiophenole.

### Unterscheidung der o-, m- und p-Diamine.

1) Die Paradiamine vermögen verschiedenartige Farbstoffe zu bilden. Durch geeignete Oxydation eines Gemenges der Paradiamine mit primären Monaminen (oder Phenolen) bei gew. Temperatur bilden sich *Indamin-* und *Indophenol-*farbstoffe, bei höherer Temperatur die sog. *Safranine* (s. d.). Durch Oxydation mit Eisenchlorid bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{S}$  bilden alle Paradiamine, welche eine freie  $\text{NH}_2$ -Gruppe enthalten, S-haltige Farbstoffe der Thiodiphenylaminreihe (Lauth'sche Farbstoffe). Durch Oxydation mit  $\text{MnO}_2$  und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gehen die p-Diamine in Chinone über, die am Geruch kenntlich sind. Mit Eisenchlorid (B. 17, R. 431) färben sich die Diamine s. oben o-Phenylendiamin.

2) o-Diamine bilden mit salpetriger Säure *Azimidoverbindungen* (s. o.), die m-Diamine braune Amidoazofarbstoffe (s. *Phenylbraun* S. 102: Reaction auf salpetrige Säure B. 11, 624, 627), bei Ueberschuss von salpetriger Säure entstehen in saurer Lösung Bis-diazoverbindungen; die p-Diamine bilden ebenfalls Bis-diazoverbindungen.

3) Mit Rhodanammonium erwärmt, liefern die Chlorhydrate der Diamine Dirhodanate  $C_6H_4(NH_2HSCN)_2$ . Die Rhodanate der o-Diamine geben auf  $120^0$  erhitzt cyclische Sulfoharnstoffe, wie  $C_6H_4(NH)_2CS$ , die durch Erwärmen mit alkalischer Bleilösung nicht entschwefelt werden. Dagegen werden die aus den Meta- und Paradiaminen entstehenden Verbindungen durch alkal. Bleilösung sofort geschwärzt (Reaction von Lellmann, B. 18, R. 326).

4) Mit Senfölen liefern die Diamine Di-sulfoharnstoffe. Schmilzt man diese Producte, so zerfallen die o-Abkömmlinge in einen cyclischen Phenylsulfoharnstoff und Dialkylsulfoharnstoff, wobei die geschmolzene Masse bald wieder erstarrt. Die m-Abkömmlinge schmelzen unzersetzt, die p-Abkömmlinge zersetzen sich völlig (B. 18, R. 327; 19, 808).

5) Die o-Diamine zeigen noch eine Reihe anderer Condensationsreactionen, die oben zusammengestellt sind und, da die m- und p-Diamine sich bei diesen Umsetzungen anders verhalten, ebenfalls zur Unterscheidung der ersteren von den letzteren dienen können. Zum Nachweis der o-Diamine benutzt man das Verhalten gegen *Phenanthrenchinon* (s. d.); noch empfindlicher ist das Verhalten gegen *Krokonsäure* (B. 19, 2727). Beide Reactionen beruhen auf der Bildung von Chinoxalinderivaten.

**Triamine.** Die drei theoretisch möglichen Triamidobenzole sind bekannt, allerdings das symmetrische nur in Form von Salzen. [1,2,3]-Triamidobenzol, Schmp.  $103^0$ , Sdep.  $330^0$  (A. 163, 23), aus Triamidobenzoësäure, dem Reductionsproduct der *Chrysanissäure*. [1,2,4]-Triamidobenzol, Schmp.  $132^0$ , Sdep.  $340^0$ , aus *Chrysoïdin* (B. 10, 659; 15, 2196) oder Diamidoazobenzol (S. 101) und aus entsprechenden Nitroamidoverbindungen (B. 19, 1253). Durch Oxydation an der Luft geht es in einen *Eurhodin*-farbstoff über (B. 22, 856). [1CH<sub>3</sub>,2,3,4]-Triamidotolnol (B. 14, 2657).

**Tetramine.** v-, [1,2,3,4]-Tetramidobenzol, aus *Dichinoyltetroxim* durch Reduction (B. 22, 1649). s-, [1,2,4,5]-Tetramidobenzol, aus Dinitro-m-phenylendiamin, zeigt die Reactionen der o- und der p-Diamine (B. 22, 440).

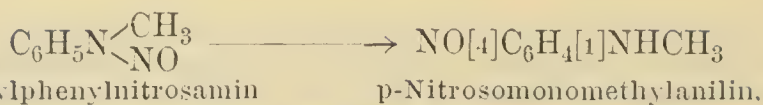
**Pentamine.** Pentamidobenzol, aus Trinitro-m-phenylendiamin. Pentamidotolnol  $CH_3C_6H_4(NH_2)_5$ , aus Trinitro-s-toluyldiamin (B. 26, 2304).

Mit der Zahl der Amidogruppen wächst die Unbeständigkeit der Polyamine.

## 6. Phenyl-nitrosamine.

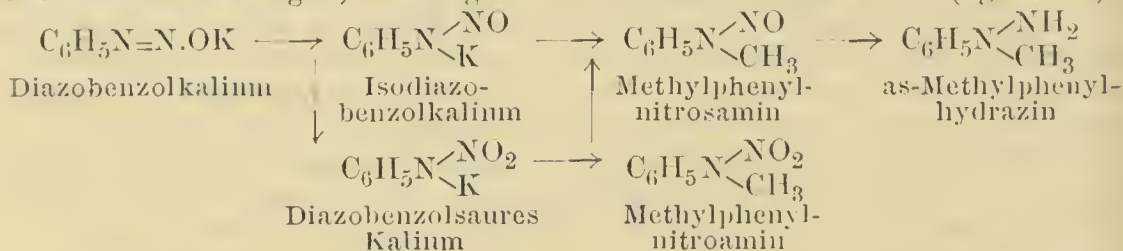
Nitrosoverbindungen werden auf dieselbe Weise wie die aliphatischen Nitrosamine (I. 169) aus den Chlorhydraten sec. aromatischer Basen durch Kaliumnitrit erhalten, eine Reaction, die zur Unterscheidung und Trennung der secundären von den primären und tertiären Basen benutzt werden kann, da die Nitrosamine aus der sauren Lösung eines Basengemenges als Oele ausgefällt werden. In alkoholischer oder ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt gehen die Phenylnitrosamine in p-Nitrosoaniline über (S. 80):





Durch Reduction bilden sie Hydrazine oder spalten sich in Ammoniak und die ursprünglichen secundären Basen. Sie sind mit Wasserdämpfen flüchtig (B. **10**, 329; **22**, 1006; A. **190**, 151) und zersetzen sich bei der Destillation.

Nicht nur mit den secundären Aminen und den Hydrazinen, sondern auch mit den Diazoverbindungen stehen die Nitrosamine in engen genetischen Beziehungen. Diazobenzolkalium (S. 87) lässt sich in Isodiazobenzol- oder Phenylnitrosaminkalium umlagern, das mit  $\text{JCH}_3$  in Phenylmethylnitrosamin übergeht, dessen Reductionsproduct as-Phenylmethylhydrazin ist. Isodiazobenzolkalium lässt sich zu diazobenzolsaurem Kalium oder Phenylnitraminkalium oxydiren. Letzteres liefert mit  $\text{JCH}_3$  den  $\alpha$ -Diazobenzolsäuremethyläther, das Phenylmethylnitramin, das zu Phenylmethylnitrosamin und as-Phenylmethylhydrazin reducirt werden kann, genetische Beziehungen, die folgendes Schema veranschaulicht (vgl. S. 87):



**Phenylmethylnitrosamin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NO}$ , Schmp. 12–15°, s. auch Diazobenzol (S. 87), ferner B. **27**, 365 Anm. Durch schmelzendes Kali wird die Methylgruppe durch Kalium ersetzt, es entsteht Isodiazobenzolkalium (S. 88). **Phenyläthylnitrosamin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}$ , gelbliches, nach Bittermandelöl riechendes Oel (B. **7**, 218). **Diphenylnitrosamin**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NNO}$ , Schmp. 66°, blassgelbe Tafeln. Es löst sich in der conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  mit dunkelblauer Farbe.

**Nitrosoanilide:** Nitrosoformanilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{CHO}$ , Schmp. 39°, aus Formanilid in Eisessig mit salpetriger Säure. **Nitrosoacetanilid**, Schmp. 40° (B. **9**, 463; **10**, 959). Ueber die Auffassung des freien Diazobenzols als *Nitrosamin des Anilins*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNO}$  s. S. 87.

## 7. Phenylnitramine.

**Diazobenzolsäure**, *Nitranilid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{NO}_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}.\text{OOH}$ , Schmp. 46°, farblose Krystalle, entsteht: 1) durch Oxydation von Diaz- und Isodiazobenzolkalium mit Ferridecyankalium (B. **27**, 2602) oder Kaliumpermanganat (B. **28**, R. 82); 2) durch Nitrirung von Anilin mit Stickstoffpentoxyd (B. **27**, 584); 3) durch Zersetzung von Diazobenzolperbromid mit Alkalien (B. **28**, R. 31) neben Nitrosobenzol (B. **27**, 1273); 4) aus Nitrylchlorid und Anilin (B. **27**, 668); 5) aus Anilinnitrat mit Essigsäureanhydrid durch Wasserabspaltung, ähnlich wie Acetanilid aus Anilinacetat. Nach den Bildungsweisen 2) und 5) wurde eine Reihe anderer Diazobenzolsäuren bereitet.

**Eigenschaften und Verhalten.** Im Licht, beim Erhitzen und in Berührung mit Mineralsäuren lagert sich die Diazobenzolsäure um in ein Gemenge von o- und p-Nitranilin (S. 78), mit denen sie isomer ist. Durch Reduction mit Natriumamalgame geht sie in Isodiazobenzolnatrium und dieses leicht in Phenylhydrazin (B. **27**, 1181) über, mit Zink und Essigsäure liefert sie Diazobenzol. Sie bildet Salze. Kaliumsalz  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2\text{K}$



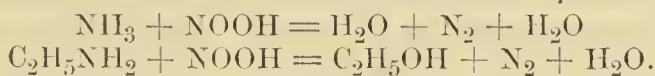
und Natriumsalz, glänzend weisse Blättchen. Mit  $\text{JCH}_3$  ergiebt das Natriumsalz den  $\alpha$ -Methylester, das Phenylmethylnitramin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $39^\circ$ , der sich mit Schwefelsäure in o- und p-Nitromethylanilin umlagert, mit Kalilauge erhitzt Methylanilin liefert und sich zu  $\alpha$ s-Methylphenylhydrazin, Monomethylanilin und Methylphenylnitrosamin reduciren lässt. Mit Jodmethyl ergiebt das Silbersalz den  $\beta$ -Diazobenzolsäuremethylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NOOCH}_3$ , gelbbraunes, heliotropartig riechendes Oel (B. 27, 359).

**Homologe Diazobenzolsäuren.** o-Diazotoluolsäure, farbloses Oel. p-Diazotoluolsäure, Schmp.  $52^\circ$ . Diazopseudocumolsäure, Schmp.  $87^\circ$ . o-, m-, p-Nitrodiazobenzolsäure schmelzen bei  $65^\circ$ ,  $86^\circ$ ,  $111^\circ$  (B. 28, 399).

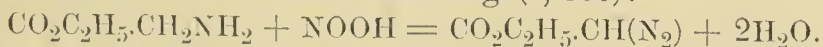
### 8. Diazoverbindungen.

Die aromatischen Diazoverbindungen sind wegen ihrer Umwandlungsfähigkeit in die verschiedenartigsten Substitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe und als Zwischenkörper bei der Bildung der wichtigen sog. Azofarben für Wissenschaft und Farbstofftechnik von gleich hervorragender Bedeutung.

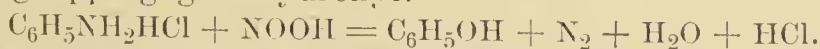
Bei den primären aliphatischen Aminen wurde das Verhalten dieser Verbindungen gegen salpetrige Säure betont, welches gestattet, die Amidogruppe gegen Hydroxyle auszutauschen, eine Wechselwirkung, die der Zersetzung des Ammoniaks selbst mit salpetriger Säure in Stickstoff und Wasser entspricht:



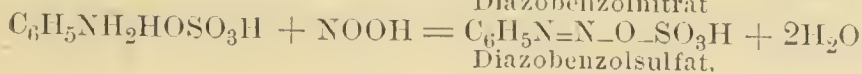
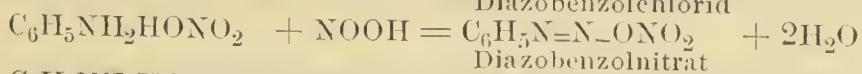
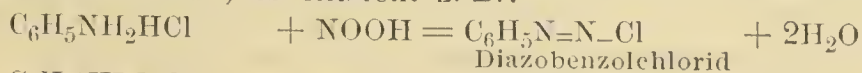
Unter den stickstoffhaltigen Abkömmlingen der Aldehydsäuren trat uns in dem Einwirkungsproduct von salpetriger Säure auf Glycocollester eine Verbindung entgegen, bei welcher die Gruppe  $\text{—N=N—}$  mit einem Kohlenstoff sich vereinigt hatte, der *Diazoessigester*, entstanden nach der Gleichung (I, 360):



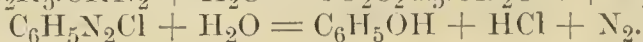
Verwandt mit dieser letzteren Wirkungsweise der salpetrigen Säure auf aliphatische Amidosäureester, aber weit früher beobachtet, ist die gemässigte Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Salze aromatischer primärer Amine. Lässt man salpetrige Säure auf die wässrige Lösung der Salze primärer aromatischer Amine ohne Abkühlung einwirken, so erfolgt, wie bei den aliphatischen Aminen, ein Ersatz der Amidogruppe gegen Hydroxyl:



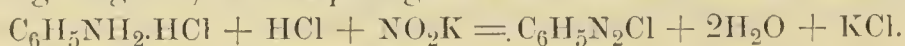
Kühlt man dagegen, so werden drei Wasserstoffatome durch ein Stickstoffatom ersetzt, es entsteht z. B.:



Diese aromatischen Diazoverbindungen unterscheiden sich dadurch von den aliphatischen, dass die zweiwerthige Gruppe  $\text{--N=N--}$  nicht mit beiden, sondern nur mit einer Affinität an einem Kohlenstoffatom hängt, die zweite Affinität ist mit einem anderen einwerthigen Radical gesättigt. Durch Kochen mit Wasser gehen die Verbindungen beider Klassen in Oxyverbindungen über:

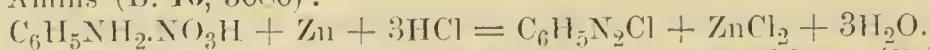


Bildungsweise der Diazobenzole. 1a) Man leitet gasförmige salpetrige Säure, dargestellt durch Erwärmen von arseniger Säure mit Salpetersäure, in einen Brei des zu diazotirenden Salzes mit Wasser. Dabei wird durch Eis gekühlt. Die Lösung der Diazoverbindung wird mit einem Gemisch von Alkohol und Aether gefällt. 1b) Man versetzt die gekühlte Lösung des zu diazotirenden Salzes mit soviel Säure, als nöthig ist (B. 8, 1073; **25**, 1974 Anm.), um aus Kalium- oder Natriumnitrit, dessen Lösung man unter guter Kühlung zugiebt, die salpetrige Säure in Freiheit zu setzen:



2) Da die Diazobenzolsalze in Wasser weit leichter als in Alkohol löslich sind, so führt man, um die festen Diazosalze zu bereiten, die Diazotirung zweckmässig mit Alkylnitriten (I, 143) in alkoholischer Lösung aus (15 Th. Anilin, 150 Th. abs. Alkohol, 20 Th.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , 20 Th. Amylnitrit; B. **23**, 2994).

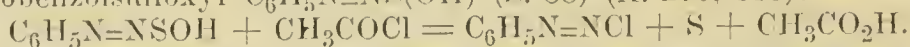
3) Durch Einwirkung von Zinkstaub und Salzsäure auf das Nitrat eines Amins (B. **16**, 3080):



4) Aus Nitrosoacetanilid durch Verseifung mit Alkalilauge (B. **27**, 915).

5) Aus Phenylhydrazinen mit  $\text{HgO}$  (S. 106).

6) Aus Thionylphenylhydrazon mit Thionylchlorid, Acetylchlorid und anderen Säurechloriden. Thionylphenylhydrazon reagirt dabei in der Form von Diazobenzolsulfoxyl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NS}(\text{OH})$  (S. 88) (A. **270**, 116):



Eigenschaften. Die Salze der Diazoverbindungen sind meist krystallinische farblose Körper, die sich an der Luft leicht bräunen. Sie sind in Wasser leicht löslich, wenig in Alkohol und werden durch Aether aus der alkoh. Lösung gefällt. Sie sind meist sehr unbeständig (B. **24**, 324) und zersetzen sich beim Erhitzen oder durch Schlag unter heftiger Explosion. Sie sind sehr reaktionsfähig und zeigen mannigfache, sehr glatt verlaufende Reactionen, bei denen Stickstoff frei wird und die Diazogruppe am Benzolkern direct durch Halogene, Wasserstoff, Hydroxyl und andere Gruppen ersetzt wird.

Geschichte und Constitution. Die Diazoverbindungen sind Ende der 50er Jahre von Peter Griess entdeckt worden (A. **137**, 39). Griess



fasste die Salze der Diazoverbindungen auf als Additionen von  $C_6H_4N_2$  und den Säuren, z. B. HCl. Kekulé bewies, dass die Azogruppe nur ein Wasserstoff des Benzols ersetzt und andererseits das Radical der Säure festhält, z. B.  $C_6H_5-N=N.Cl$  (Z. f. Ch. N. F. (1866) 2, 308; Chemie der Benzolderivate 1, 223). Dem gegenüber sahen Blomstrand, A. Strecker und E. Erlenmeyer sen. in den Diazosalzen Ammoniumsalze, z. B.  $C_6H_5N(Cl)\equiv N$ .

Als Beweis für die Thatsache, dass die Azogruppe  $N_2$  ein Benzolwasserstoffatom ersetzt, wird die Existenz von Körpern, wie Tetrabrombenzolsulfanilsäurediazid  $C_6Br_4\langle\overset{N_2}{SO_3}\rangle$  (B. 10, 1537) angeführt. Zu Gunsten der Kekulé'schen Formulirung sprechen die Beziehungen der *Diazobenzolsalze* zu den *Hydrazinen* (E. Fischer, A. 190, 100) und den *gemischten Azoverbindungen*.

Von Neuem ist die Frage nach der Constitution der Diazoverbindungen aufgeworfen worden durch die Entdeckung von Schraube und Schmidt, dass sich das *Diazobenzolkalium* in ein isomeres *Isodiazobenzolkalium* umwandeln lässt (B. 27, 514). Da aus dem Isodiazobenzolkalium das diazobenzolsaure Kalium und aus beiden Kaliumsalzen Phenylmethylnitrosamin und Phenylmethylnitroamin entstehen, so kam man zu folgenden Formeln für diese Verbindungen:

Isodiazobenzolkalium  $C_6H_5NK.NO \rightarrow C_6H_5N(CH_3)NO$  Phenylmethylnitrosamin  
 Diazobenzols. Kalium  $C_6H_5NK.NO_2 \rightarrow C_6H_5N(CH_3)NO_2$  Phenylmethylnitroamin.

Nenerdings sieht Bamberger das Diazobenzol als  $C_6H_5N(OH)\equiv N$  (J. pr. Ch. [2] 51, 585) und das Isodiazobenzol als  $C_6H_5N=N.OH$  an. Der letzteren Formel giebt er vor der Nitrosaminformel den Vorzug, weil die Isodiazohydrate aus Nitrosoalphylen und Hydroxylamin entstehen (B. 28, 1218). Ueber die stereochemische Formulirung von Diazo- und Isodiazoverbindungen vgl. B. 28, 741.

Diazobenzol  $C_6H_5N=N.OH$  oder  $C_6H_5NH.NO$  oder  $C_6H_5N(OH)\equiv N$  wird aus dem Kaliumsalz durch Essigsäure als schweres Oel gefällt, das sich sogleich zersetzt (A. 137, 58; B. 23, 3033).

Diazobenzolkalium  $C_6H_5N=N.OK$  entsteht durch Eintragen einer gesättigten wässerigen Lösung eines Diazosalzes, z. B. Diazobenzolchlorid in viel überschüssige 80procentige Kalilauge. Weiße perlmutterglänzende Blättchen, die sich quantitativ in Diazobenzolchlorid zurückverwandeln lassen.

Durch Füllen einer Lösung von Diazobenzolkalium mit Metallsalzlösungen sind schwere Metallsalze des Diazobenzols als Niederschläge erhalten worden (B. 23, 3035).  $NO_2[1]C_6H_4[1]NNa.NO$  liefert mit  $JCH_3$   $NO_2[1]C_6H_4[1]N\langle\overset{CH_3}{N(O)}\rangle$ , mit Silbernitrat  $NO_2[1]C_6H_4[1]N=N.OAg$ , aus dem  $JCH_3$  zu  $NO_2[1]C_6H_4[1]N=N.NOCH_3$  führt (B. 27, 672, 2930, 2968).

Durch Oxydation von Diazobenzol mit einer alkalischen Lösung von Ferridcyankalium entsteht wenig *Nitrosobenzol* (S. 54), *Nitrobenzol* (S. 50), *Azobenzol* (S. 99), *Diphenyl* (s. d.) und *Diazobenzolsäure* (S. 84), letztere als Hauptproduct (B. 27, 363), ebenso wirkt  $MnO_4K$ .

Isodiazobenzolkalium  $C_6H_5N=NOK$  oder  $C_6H_5NK.NO$  entsteht aus Diazobenzolkalium beim kurzen Erhitzen mit concentrirter Kalilauge auf  $130-135^\circ$  (B. 27, 514) und durch Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenylmethylnitrosamin (S. 84) (B. 27, 514, 672, 680).

Diazobenzolmethylaether  $C_6H_5N=NOCH_3$  entsteht aus normalem oder Isodiazobenzolsilber mit Jodmethyl. Er ist ein gelbes, rasch dunkelndes,



erheblich flüchtiges Oel, das eigenartig, durchdringend betäubend riecht und sich bald nach der Darstellung freiwillig zersetzt. Mit siedender verdünnter Schwefelsäure zerfällt er in Stickstoff, Methylalkohol und Phenol (B. 28, 227). o- und p-Nitrodiazobenzolmethylether  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}:\text{N}.\text{OCH}_3$  (B. 28, 236).

Diazobenzolchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}$ , farblose Nadeln (B. 23, 2996). Platinchloriddoppelsalz  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$ , gelbe Prismen. Diazobenzolzinchlorid  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}]_2\text{SnCl}_4$ , weisse Blättchen. Diazobenzolgoldchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Cl}.\text{AuCl}_3$  (A. 137, 52).

Diazobenzolbromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}$  scheidet sich in weissen Blättchen aus wenn man zu der ätherischen Lösung von Diazoamidobenzol Brom hinzufügt; in der Lösung bleibt Tribromanilin. Aus alkoholischer Lösung wird es durch Aether gefällt.

Diazobenzolperbromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{Br}_3$  wird aus der wässrigen Lösung des salpetersauren Diazobenzols durch eine Lösung von Brom in HBr Säure oder NaBr als dunkelbraunes Oel gefällt, das bald krystallinisch erstarrt. In Wasser und Aether unlöslich, krystallisiert es aus kaltem Alkohol in gelben Blättchen. Durch andauerndes Waschen mit Aether wird es in Diazobenzolbromid übergeführt. Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromid entsteht Diazobenzolimid (S. 96). Durch Zersetzung mit Alkalien bildet sich neben Nitrosobenzol das diazobenzol-saure Kalium (S. 84). Durch Kochen mit Alkohol geht es in Brombenzol über (S. 90).

Diazobenzolnitrat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}.\text{NO}_2$ , lange farblose Nadeln, die durch gelindes Erhitzen, Stoss oder Druck heftiger explodiren als Knallquecksilber (I, 142) oder Jodstickstoff (Anorgan. Ch. 8. Aufl. S. 148).

Diazobenzolsulfat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}.\text{SO}_3\text{H}$ , farblose, prismatische Nadeln, die bei  $100^\circ$  explodiren. Es wird entweder aus Anilinsulfat durch Diazotiren oder aus Diazobenzolnitrat durch Schwefelsäure bereitet (Am. 9, 391).

Diazobenzolsulfoxyl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NS}(\text{OH})$  (?) vgl. *Thionylphenylhydrazon* S. 86 und S. 110.

Diazobenzolsulfosäure, *Benzol-azo-sulfonsäure*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{SO}_3\text{H}$ . Das Kaliumsalz entsteht, wenn man in eine kalte neutrale oder schwach alkalische Lösung von Dikaliumsulfid Diazobenzolnitrat einträgt, wobei die Flüssigkeit zu einem gelben Krystallbrei erstarrt. Unter anderen Bedingungen entsteht ein leicht zersetzliches orangefarbiges Salz, dessen Zusammensetzung nicht mit völliger Sicherheit bekannt ist (B. 27, 1715, 1726, 2930). Durch Monokaliumsulfid wird Diazobenzolnitrat zu phenylhydrazinsulfosaurem Kalium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHSO}_3\text{K}$  reducirt (S. 110). Umgekehrt entsteht aus phenylhydrazinsulfosaurem Ammonium das benzolazosulfonsaure Ammonium durch Oxydation mit  $\text{HgO}$  (B. 27, 1245).

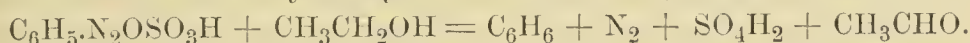
Die substituirten Aniline reagiren mit salpetriger Säure ganz wie Anilin. Das freie Diazochlor- und Diazobrombenzol sind krystallinische Körper, aber wegen ihrer Unbeständigkeit nicht analysirt. Die höher substituirten Aniline, wie Trinitranilin  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{NH}_2$ , das sich in seiner Bildung und seinen Eigenschaften den Säureamiden nähert, vermögen keine Diazoverbindungen zu bilden.

Wie das Anilin können auch seine Homologen, bei welchen die Amidogruppe mit dem Benzolkern verbunden ist, wie die Toluidine, Xylidine n. a. m. (S. 60), Diazoverbindungen bilden. Aus m- und p-Phenylen-diaminen können m- und p-Bisdiazobenzole erhalten werden (S. 83).

**Die wichtigsten Zersetzungen der Diazobenzolsalze.**

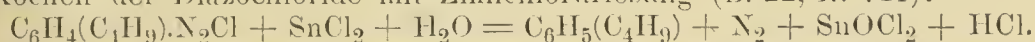
Die Zersetzungen der Diazosalze, bei denen unter Entwicklung von Stickstoff die Atome anderer Metalloide oder Atomgruppen an die Stelle treten, die vorher von Stickstoff besetzt war, sind von der grössten Bedeutung für die genetischen Beziehungen ungemein vieler verschiedenartiger Di- und Polysubstitutionsproducte des Benzols und seiner Homologen (vgl. S. 20, 79).

1) Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff: a) Kocht man die Salze mit starkem Alkohol, so wird die Diazogruppe durch Wasserstoff ersetzt und es entstehen Kohlenwasserstoffe, während der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird (A. **137**, 69; **217**, 189; B. **9**, 899):



Zuweilen wird beim Kochen mit Alkohol die Diazogruppe nicht durch Wasserstoff, sondern durch Alkyloxy (O.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) ersetzt, unter Bildung von Phenoläthern (B. **17**, 1917; **18**, 65; **26**, R. 547). Beim Zersetzen der trockenen Diazosalze mit Alkohol entstehen hauptsächlich Phenoläther (B. **21**, R. 99; **22**, R. 657).

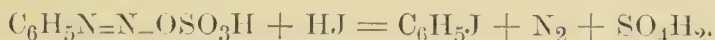
b) Durch Ueberführung in die Hydrazinverbindung und Kochen mit Kupfersulfat oder Eisenchlorid (s. Phenylhydrazin). Auf der intermediären Bildung von Hydrazinen beruht wahrscheinlich auch die Reaction beim Kochen der Diazochloride mit Zinnchlorürlösung (B. **22**, R. 741):



c) Lösen der Diazoverbindung in Aetznatron und Versetzen mit Zimmoxydulnatron (B. **22**, 587). Als Nebenproduct entstehen häufig auch Diphenylverbindungen (S. 91).

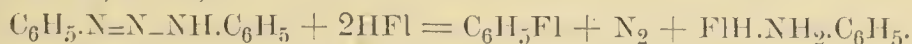
d) Man kocht Diazide von Sulfosäuren mit Kupferpulver und Ameisensäure (B. **23**, 1632).

2) Ersatz der Diazogruppe durch Halogene: a) Man behandelt die Diazobenzolsalze mit Halogenwasserstoffsäuren. Am leichtesten wirkt von den vier Halogenwasserstoffsäuren die Jodwasserstoffsäure:



Die Halogenwasserstoffsäuren verwendet man oft in Eisessiglösung. Man kann auch so verfahren, dass man die Brom- oder Jodhydrate der Basen mit Salpetersäure behandelt.

b) Man lässt concentrirte Halogenwasserstoffsäuren auf Diazamidoverbindungen (S. 92) einwirken, eine Reaction, die besonders für die Darstellung von Fluor- und Chlorverbindungen empfohlen wird (B. **21**, R. 97):

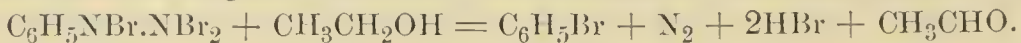


c) Chlor- und Bromverbindungen entstehen auch durch Erhitzen der Platinchlorid- oder Platinbromiddoppelverbindungen der Diazochloride oder Diazobromide für sich oder besser mit Soda oder Chlornatrium gemischt:



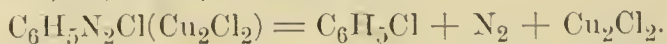


d) Nur zur Darstellung von Bromverbindungen eignen sich die sog. Diazobenzolperbromide, die durch Kochen mit Alkohol in die Bromide übergehen, wobei der Alkohol zu Aldehyd oxydirt wird:



Die sämmtlichen unter a), b), c) und d) geschilderten Reactionen wurden bereits von P. Griess beobachtet, an sie schliesst sich eine von Sandmeyer entdeckte Reaction (B. **17**, 2650; **23**, 1880), die einer weitgehenden Verallgemeinerung fähig war. Dieselbe beruht auf durch Kupferoxydulsalzen bewirkten Zersetzungen der Diazosalze:

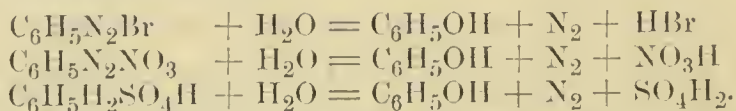
e) Versetzt man eine wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid mit Kupferchlorür, so entsteht zunächst eine additionelle Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CuCl})\text{N}(\text{CuCl})\text{Cl}$ , die sich beim Erwärmen umsetzt in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$  (B. **19**, 810; **23**, 1628; A. **272**, 141):



In ähnlicher Weise wirkt auf die entsprechenden Diazobenzolsalze Kupferbromür und Kupferjodür.

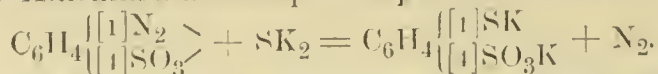
Eine Abänderung dieses Verfahrens besteht darin, die Diazoverbindung bei Gegenwart von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure mit Kupferpulver zu behandeln (B. **23**, 1218; **25**, 1091 Anm.).

3) Ersatz der Diazogruppe durch Hydroxyl. a) Kocht man die Salze der Diazoverbindungen, am besten die Sulfate, mit Wasser, so wird die Diazogruppe durch Hydroxyl ersetzt, wie oben S. 86 schon erwähnt wurde:

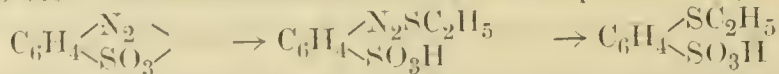


Bei der Zersetzung der Diazonitrates entstehen als Nebenproducte Nitrophenole. S. 89 wurde erwähnt, dass bei der Einwirkung von Alkoholen auf Diazosalze neben den Kohlenwasserstoffen Alkylphenoläther (B. **17**, 1918) entstehen, ähnlich wirken Phenol (B. **23**, 3705), Eisessig (B. **21**, R. 889) und Essigsäureanhydrid (A. **235**, 234).

4) Ersatz der Diazogruppe durch die Sulphydratgruppe. Erwärmt man das Diazid der Sulfanilsäure (S. 124), ein cyclisches Diazosalz, mit alkoholischem Kaliumsulfid (B. **20**, 350), so entsteht das Kaliumsalz der p-Thiophenolsulfosäure:



Mercaptan vereinigt sich mit Diazobenzolsulfosäure zu einer Verbindung, die sich beim Erwärmen zersetzt in Thiophenolaethyläther-p-sulfosäure:

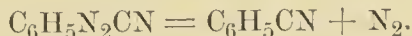


Mit xanthogensauren Salzen (I, 385) entstehen aromatische Xanthogensäureester, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S.CSOC}_2\text{H}_5$ , welche beim Verseifen Thiophenole liefern (J. pr. Ch. [2] **41**, 184).



5) Ersatz der Diazogruppe durch die Nitrogruppe. Man fügt die Diazobenzolnitritlösung zu frisch gefälltem Kupferoxydul (B. 20, 1495; 23, 1630).

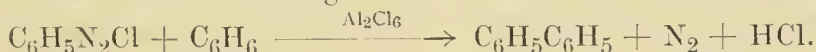
6) Ersatz der Diazogruppe durch die Cyangruppe. Diese Reaction verknüpft die Nitroamidobenzole mit den Nitrobenzoesäuren und diese mit den Phtalsäuren durch glatte Uebergänge, eine Thatsache, deren Bedeutung in anderem Zusammenhang bereits S. 20 hervorgehoben wurde. Man fügt zu einer mit Cyankalium versetzten Kupfervitriollösung eine Diazobenzolchlorid-Lösung (B. 20, 1495; 23, 1630):



7) In gleicher Weise findet bei der Einwirkung von Rhodankalium und Kupferrhodanür auf Diazosalze der Ersatz der Diazogruppe durch die Rhodangruppe statt (B. 23, 770).

8) Versetzt man eine Lösung von Diazobenzolsulfat mit cyansaurem Kalium und darauf mit Kupferpulver (B. 25, 1086), so entsteht Phenylisocyanat oder *Carbanil* (S. 74).

9) Bildung von Diphenylverbindungen aus Diazoverbindungen. Diphenylverbindungen entstehen häufig als Nebenproducte bei der Behandlung von Diazoverbindungen mit Reductionsmitteln, wie Zinnchlorür (B. 18, 965), Alkohol und Kupferpulver (B. 23, 1226), Alkohol allein oder Natriumaethylat (B. 28, R. 389), aber auch bei der Einwirkung von Wasser, von Phenol (B. 23, 3705), sowie von Ferridcyankalium (B. 26, 471). In aromatische Kohlenwasserstoffe und heterocyclische Verbindungen, wie Thiofphen, Pyridin, Chinolin wird durch Diazobenzolchlorid die Phenylgruppe eingeführt, besonders leicht bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. 26, 1994):



Auch Isodiazohydrate verbinden sich mit Benzol zu Diphenylabkömmlingen (B. 28, 404):



Andere Reactionen der Diazoverbindungen, bei denen keine Abspaltung von Stickstoff stattfindet. 1) Durch Reduction gehen die Diazosalze in Phenylhydrazine über (S. 104).

2) Durch Oxydation in alkalischer Lösung werden die Diazoverbindungen in Nitrosobenzol (S. 54) und Phenylhitroamin oder Diazobenzolsäure (S. 84) umgewandelt.

3) Besonders bemerkenswerth ist das Verhalten der Diazoverbindungen gegen Ammoniak, Alkylamine, Anilin und verwandte Basen, wobei Diazoimido- (S. 96), Diazoamido- (S. 92) und sog. gemischte Azoverbindungen (S. 99) entstehen. Erst bei den genannten Körperklassen werden diese wichtigen Reactionen eingehend erörtert.

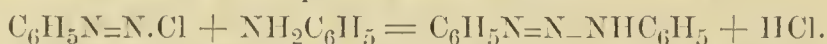
4) Durch Einwirkung von Diazobenzol in alkalischer Lösung auf Körper, welche die Gruppe  $\text{CH}_2\text{CO}$  enthalten, entstehen Hydrazone (S. 109), eine Reaction, welche als Grund für die Nitrosaminformel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNO}$  des freien Diazobenzols angeführt wird. Die primär

gebildeten Hydrazone setzen sich mit weiteren Diazobenzolsalzmengen um in die sog. *Formazyilverbindungen*, die zu der Klasse der Amidine gehören (I, 229, 432; II, 116) (B. 27, 147, 320, 1679).

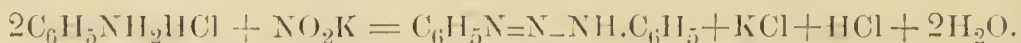
### 9. Diazoamido-, 10. Disdiazooamido-verbindungen.

Die Diazoamidoverbindungen leiten sich von dem unbekannten Stickstoffwasserstoff  $\text{NH}=\text{N}-\text{NH}_2$  ab, in dem der Wasserstoff der Imidogruppe durch einen aromatischen Rest wie Phenyl, Tolyll u. a. m., der Wasserstoff der Amidogruppe durch aliphatische oder aromatische Reste ersetzt ist: gemischte und rein aromatische Diazoamidoverbindungen. Die Disdiazooamidoverbindungen sind Abkömmlinge des ebenfalls unbekannten Stickstoffwasserstoffs  $\text{NH}=\text{N}-\text{NH}-\text{N}=\text{NH}$ .

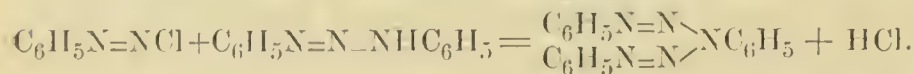
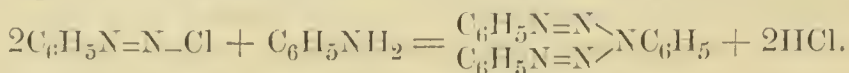
Bildungsweisen der Diazoamidoverbindungen. Sie entstehen durch Umsetzung von primären und secundären Aminen mit Diazosalzen: 1a) Primäre aromatische Amine liefern je nach den Versuchsbedingungen Diazoamido- oder Disdiazooamidokörper. Diazoamidoverbindungen entstehen bei Einwirkung aequimolekularer Mengen Diazosalz und primärem Amin:



Diazoamidoverbindungen entstehen daher auch, wenn Alkalinitrit bei Abwesenheit von Mineralsäuren auf die Salze primärer Amine einwirkt:



1b) Lässt man dagegen in alkalisch alkoholischer Lösung auf zwei Moleküle Diazobenzolsalz ein Molekül Anilin einwirken, so entsteht eine Disdiazoverbindung, die man auch erhält bei der Umsetzung von Diazobenzolchlorid mit Diazoamidobenzol (B. 27, 703):



Lässt man in kaltes conc. Ammoniak eine Diazobenzolsalzlösung einfließen, so entsteht auch Disdiazobenzolamid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{N}.\text{NH}:\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5$  (B. 28, 171).

Reactionsverlauf bei der Bildungsweise 1a) von Diazoamidoverbindungen. Sehr bemerkenswerth ist die Thatsache, dass z. B. aus Diazobenzolchlorid und p-Toluidin dasselbe Diazobenzol-p-amidotoluol entsteht, wie aus Diazo-p-toluolchlorid und Anilin, obgleich man dabei das Auftreten verschiedener Verbindungen hätte erwarten sollen:



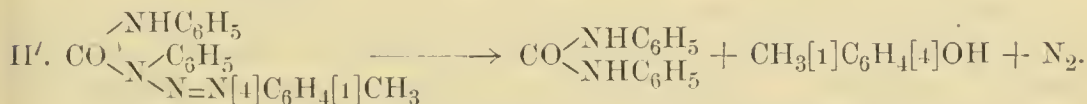
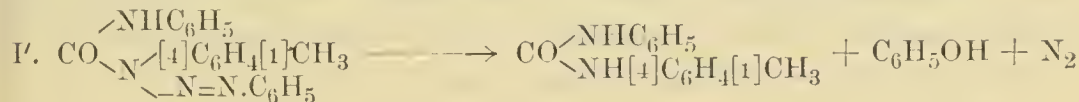
Man kann sich von dieser Erscheinung Rechenschaft geben, wenn

man annimmt, dass in beiden Fällen dasselbe Zwischenproduct auftritt durch Addition der primären Base unter Lösung der doppelten Stickstoffbindung:



Durch Abspaltung von Salzsäure kann alsdann derselbe Körper entstehen, einerlei von welchen Generatoren man ausging (B. 14, 2447; 21, 3004). Wie der Diazoamidokörper constituirt ist, lässt sich demnach nicht durch seine Spaltung mittelst einer Halogenwasserstoffsäure feststellen, da diese zunächst ein Additionsproduct liefern wird.

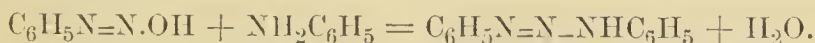
Besser scheint in dieser Hinsicht zur Feststellung der Constitution Phenylisocyanat geeignet, mit demselben verbindet sich z. B. Diazobenzol-p-amidotoluol zu einem Harnstoff, dem je nach der Constitution der Diazoamidoverbindungen entweder die der Formel I entsprechende Formel I' oder die der Formel II entsprechende Formel II' zukommen muss:



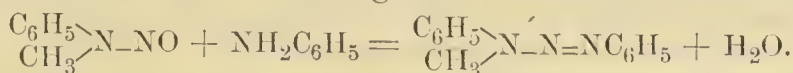
Zerlegt man den Harnstoff mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Phenyl-p-tolylharnstoff, Phenol und Stickstoff, während nach Formel II' sich sym. Diphenylharnstoff, p-Kresol und Stickstoff ergeben müsste. Das Diazobenzol-amido-p-toluol ist daher nach Formel I constituirt. Die Imidogruppe scheint sich an das negativere Radical zu binden (H. Goldschmidt, B. 21, 2578).

1 c) Primäre aliphatische Amine liefern ebenfalls Diazoamido- und Disdiazamidoverbindungen (B. 22, 934). 1 d) Secundäre aliphatische Amine geben gemischte fett-aromatische Diazoamidoverbindungen (B. 8, 148, 843).

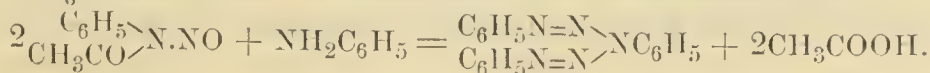
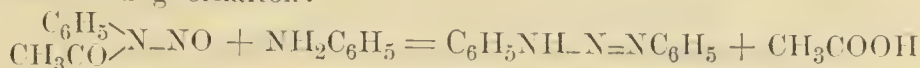
2) Diazoamidoverbindungen entstehen auch durch Einwirkung von freier salpetriger Säure auf alkoholische Lösungen freier primärer Amine, indem sich das zunächst entstehende freie Diazobenzol mit Anilin umsetzt:



3) Aus Nitrosaminen und primären aromatischen Aminen. Phenylmethylnitrosamin und Anilin geben Diazoamidobenzol:



Fasst man die freien Diazobenzole als Nitrosamine primärer aromatischer Amine auf (S. 84), so fallen die Bildungsweisen 2) und 3) zusammen. Auch Nitrosoacetanilid (S. 84) setzt sich mit Anilin um, wobei sich Essigsäure neben Diazoamidobenzol bildet. Wendet man auf je zwei Mol. Nitrosoacetanilid ein Mol. Anilin an und lässt die Substanzen in alkalischer Lösung aufeinander einwirken, so wird eine aromatische Disdiazamidoverbindung erhalten:





Diazoamidoverbindungen aus primären aromatischen Basen.

**Diazoamidobenzol**, *Benzoldiazoanilid*, *Diazobenzolanilid* (B. 14, 2443 Anm.)  $C_6H_5N=N-NHC_6H_5$ , schmilzt bei  $96^\circ$  und explodirt beim Erhitzen auf höhere Temperatur. Es entsteht beim Einleiten von salpetriger Säure in die gekühlte alkoholische Anilinlösung (Griess, A. 121, 258), beim Mengen von Diazobenzolnitrat mit Anilin (B. 7, 1619), beim Mischen von Anilinchlorhydrat (B. 8, 1074) oder Anilinsulfatlösung mit kalter Natriumnitritlösung (B. 17, 641; 19, 1953; 20, 1581). Es bildet goldgelbe glänzende Blättchen oder Prismen. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Seine Umsetzungen werden weiter unten besprochen, die merkwürdigste ist die Umlagerung in das isomere *Amidoazobenzol* (s. S. 95).

Seine Salze sind sehr unbeständig, aber mit Salzsäure und Platinchlorid bildet es ein Doppelsalz  $(C_{12}H_{11}N_3 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , das in röthlichen Nadeln krystallisirt. Mengt man die alkoholische Lösung von Diazoamidobenzol mit Silbernitratlösung, so scheidet sich die Verbindung  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NAg \cdot C_6H_5$  in röthlichen Nadeln aus. Mit Natrium in ätherischer Lösung geht es in  $C_6H_5NNa \cdot N=N \cdot C_6H_5$  über, das durch Wasser zersetzt wird (B. 27, 2315). *Benzoldiazoacetanilid*  $C_6H_5N=N-N(COCH_3)C_6H_5$  schmilzt bei  $130^\circ$  unter Zersetzung und wird durch Stehen von Diazoamidobenzol mit Essigsäureanhydrid in Toluollösung erhalten (B. 24, 4156).

Von den drei Diazoamidotoluolen ist nur das Diazo-p-amidotoluol beständig. Die Diazoamidoverbindungen von o- und m-Toluidin lagern sich sofort in die isomeren Amidoazoverbindungen um.

Diazoamidoverbindungen mit zwei verschiedenen aromatischen Resten: Gemischte Diazoamidoverbindungen, wie Diazobenzol-p-amidobrombenzol, Schmp.  $91^\circ$  (B. 20, 3012), p-Dinitro-diazoamidobenzol, Schmp.  $231^\circ$  (B. 27, 2201), m-Dinitrodiazoamidobenzol, Schmp.  $194^\circ$ , Diazobenzol-p-amidotoluol können aus den Diazoverbindungen der beiden Componenten mit den freien Amidoverbindungen erhalten werden, also Diazobenzol-p-amidotoluol sowohl aus Diazobenzolsalz mit p-Toluidin, als aus p-Diazo-toluolsalz mit Anilin. Die Erklärung dieser eigenthümlichen Erscheinung ist S. 92 abgehandelt.

**Disdiazobenzolamid**  $(C_6H_5N:N)_2NH$  (B. 27, 899), äusserst zersetzlich. **Disdiazobenzolanilid**  $C_6H_5N=N-N(C_6H_5)-N=NC_6H_5$ , gelbe glänzende Blättchen, die bei  $80-81^\circ$  im Schmelzröhrchen verpuffen (B. 27, 703).

Gemischte fett-aromatische Diazoamidoverbindungen. **Diazobenzolaethylamin**  $C_6H_5N=N-NHC_2H_5$  (?), gelbes Oel. **Diazobenzol-dimethylamin**  $C_6H_5N=N-N(CH_3)_2$ , gelbliches Oel (B. 8, 148). **Diazobenzolpiperidin**  $C_6H_5N=N-NC_5H_{10}$ , Schmp.  $43^\circ$ . Die Diazopiperidine dienen zweckmässig zur Darstellung von Fluorverbindungen, die aus ihnen durch Einwirkung conc. Fluorwasserstoffsäure entstehen (A. 235, 242; 243, 223).

**Disdiazobenzolmethylamin**  $(C_6H_5N=N)_2NCH_3$ , hellgelbe, bei  $112^\circ$  schmelzende Nadeln. **Disdiazobenzolaethylamin**, Schmp.  $70^\circ$  (B. 22, 934).

**Die Umsetzungen der Diazoamidoverbindungen.** 1) Die merkwürdigste Eigenschaft derjenigen Diazoamidoverbindungen, die in p-Stellung zu der NH Gruppe ein vertretbares Wasserstoffatom ent-

halten, ist ihre Fähigkeit, sich in isomere p-Amidoazoverbindungen umzulagern. Die Amidogruppe steht in der Amidoazoverbindung in p-Stellung zur Bindungsstelle (s. S. 79):

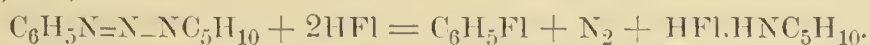


Diese Umwandlung erfolgt bei Gegenwart einer kleinen Menge Anilinsalz in einigen Tagen. Man kann sich die Umsetzung so vorstellen, dass stets eine gleich grosse Anilinmenge entsteht, als zu der Umsetzung verbraucht wird, folglich reicht eine kleine Menge Anilinsalz hin, um eine grosse Menge Diazoamidobenzol in Amidoazobenzol umzuwandeln (Kekulé, Z. f. Ch. (1866) 689; B. 25, 1376). Aus einem gegen Säuren nahezu indifferenten Körper, wie Diazoamidobenzol, entsteht eine starke Base, wie Amidoazobenzol. Derartige intramolekulare Atomverschiebungen, bei denen sich indifferente Verbindungen in starke Basen oder starke Säuren umlagern, sind verschiedene bekannt, z. B. die Umlagerung von Hydrazobenzol in Benzidin, von Benzil in Benzilsäure u. a. m. (I, 45, 46).

2) Durch Säureanhydride kann der Imidowasserstoff der Diazoamidobenzole durch Säureradicale ersetzt werden (s. o. Benzoldiazoacetanilid).

3) Mit Phenylisocyanat vereinigen sich die Diazoamidoverbindungen zu Harnstoffderivaten. Ueber die Bedeutung dieser Reaction vgl. S. 93.

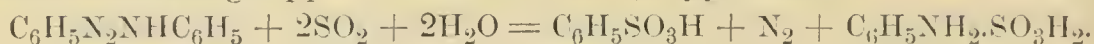
Während bei den genannten Reactionen die Diazoamidoverbindung sich nicht spaltet, erfolgt sehr leicht eine Spaltung 4) beim Behandeln mit conc. Halogenwasserstoffsäuren, wobei sich die Diazoamidoverbindungen ähnlich wie die Diazobenzolsalze verhalten, es bilden sich ebenfalls Halogenbenzole; als Nebenproducte entstehen Salze der vorher mit dem Diazoest verbundenen Basen. Daher werden die Diazoamidoverbindungen auch bei Gegenwart von Säuren durch salpetrige Säure völlig in Diazobenzolsalze umgewandelt. Besonders geeignet erwies sich das Verhalten der Diazoamidoverbindungen gegen conc. Fluorwasserstoffsäure unter Anwendung der Diazopiperidide zur Darstellung von Fluorbenzolen (A. 243, 220):



5) Durch Kochen mit Wasser liefern die Diazoamidoverbindungen Phenole neben Basen.

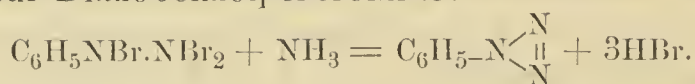
6) Durch Reduction der Diazoamidoverbindungen ist es nicht gelungen, die Hydrazoamidoverbindungen, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}-\text{NH}-\text{NHC}_6\text{H}_5$ , zu erhalten, es findet vielmehr stets Spaltung in ein Phenylhydrazin und ein Anilin statt.

7) Beim Kochen mit schwefliger Säure in alkoholischer Lösung wird die Diazogruppe durch die Sulfogruppe ersetzt:



### 11. Diazoimidverbindungen.

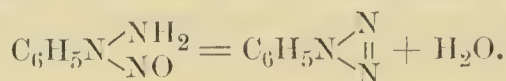
Die Diazoimidverbindungen sind Aether der *Stickstoffwasserstoffsäure*, sie entstehen 1) durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Diazobenzolperbromide:



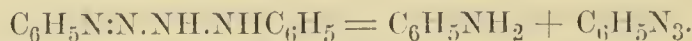
2) Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzolsulfat (B. **25**, 372; **26**, 1271):



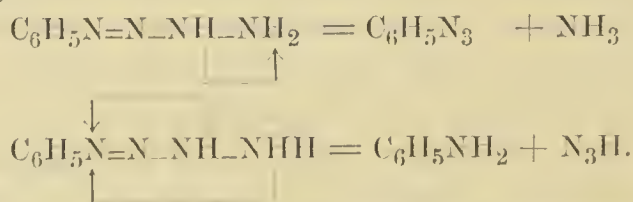
3) Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf Phenylhydrazinchlorhydrat, indem die zunächst entstehenden Nitrosophenylhydrazine unter Abspaltung von Wasser in Phenyldiazoimide übergehen:



4) Aus Phenylhydrazin und Diazobenzolsulfat (B. **20**, 1528; **21**, 3415):



5) Aus Hydrazin und Diazobenzolsulfat entstehen einerseits Diazobenzolimid und Ammoniak, andererseits Anilin und Azoimid oder Stickstoffwasserstoffsäure als Nebenproducte, Reactionen, die auf Zerfall desselben nicht gefassten Zwischenproductes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{NHNH}_2$  zurückzuführen sind (B. **26**, 88, 1271) (vgl. Buzylenverbindungen S. 118):



**Diazobenzolimid**, *Stickstoffwasserstoffsäurephenylester*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ , Sdep.  $59^\circ$  unter 12 mm, bildet ein gelbes Oel von betäubendem Geruch, das unter gewöhnlichem Druck erhitzt explodirt.

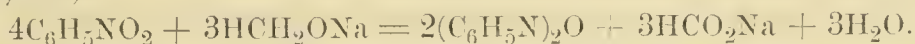
*o*-Nitrodiazobenzolimid  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3$ , Schmp.  $52^\circ$ . *m*-Nitrodiazobenzolimid, Schmp.  $55^\circ$ . *p*-Nitrodiazobenzolimid, Schmp.  $74^\circ$ .

Umwandlungen der Diazobenzolimidverbindungen. 1) Beim Kochen mit Salzsäure zerfallen sie in Stickstoff und Chloranilin (B. **19**, 313). 2) Beim Kochen mit Schwefelsäure zerfallen sie in Stickstoff und Amidophenole (B. **27**, 192). 3) Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge werden die in *o*- oder *p*-Stellung nitrirten Diazobenzolimidverbindungen zum Theil in Nitrophenole und Stickstoffwasserstoffsäure gespalten (B. **25**, 3328).



## 12. Azoxyverbindungen.

Bildungsweisen. 1) Durch Reduction von Nitro- und Nitrosoverbindungen mit methyl- oder aethylalkoholischer Kalilauge (B. 26, 269):



Auch Natriumamalgam und Alkohol, Zinkstaub in alkoholischem Ammoniak, arsenige Säure in alkalischer Lösung (B. 28, R. 125) reduciren Nitroverbindungen zu Azoxyverbindungen. Auf diesem Weg entstehen stets symmetrische Azoxyverbindungen. 2) Durch Oxydation von Amido- und Azoverbindungen (Z. f. Ch. (1866) 309; B. 6, 557; 18, 1420), sowie durch freiwillige Oxydation von  $\beta$ -Phenylhydroxylamin (S. 54) an der Luft.

Verhalten. 1) Durch Reduction beim Erhitzen von Eisenfeile liefern sie Azoverbindungen, mit Schwefelammonium Hydrazoverbindungen, mit sauren Reduktionsmitteln Amidoverbindungen als Spaltungs- und Umsetzungsproducte primär entstandener Hydrazoverbindungen. 2) Merkwürdig ist ihre Umlagerung beim schwachen Erwärmen mit conc. Schwefelsäure in Oxyazoverbindungen (Wallach und Belli, B. 13, 525).

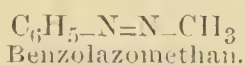
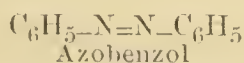
**Azoxybenzol**, *Azoxybenzid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--}\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{--}\text{N}\text{--}\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $36^\circ$ , bildet hellgelbe Nadeln, die sich in Wasser nicht, leicht in Alkohol und Aether lösen. Bei der Destillation geht es zum Theil in Azobenzol und Anilin über, mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  in p-Oxyazobenzol.

sym. m-Dinitroazoxybenzol, Schmp.  $141^\circ$ , aus m-Dinitrobenzol (B. 25, 608). sym. m-Diamidoazobenzol, *Azoxyanilin* (B. 21, R. 766). p-Tetramethyldiamido-azoxybenzol, Schmp.  $243^\circ$ , aus Nitrosodimethylanilin. Trinitroazoxybenzole aus Azoxybenzol (B. 23, R. 104).

o-Azoxytoluol, Schmp.  $59^\circ$ . m-Azoxytoluol, Schmp.  $38^\circ$ . p-Azoxytoluol, Schmp.  $70^\circ$ .

## 13. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen enthalten gleich den Diazoverbindungen eine aus zwei Stickstoffatomen bestehende Gruppe; während aber in letzteren die Gruppe  $\text{N}_2$  nur mit einem Benzolkern und einem anorganischen Rest verbunden ist, verkettet sie in den Azokörpern zwei Benzolreste miteinander oder einen Benzolkern und ein aliphatisches Radical:



In Folge dessen sind die Azokörper weit beständiger als die Diazokörper und reagiren nicht unter Ausscheidung von Stickstoff.

Eintheilung und Nomenclatur. Man unterscheidet bei rein aromatischen Azokörpern symmetrische, bei denen die

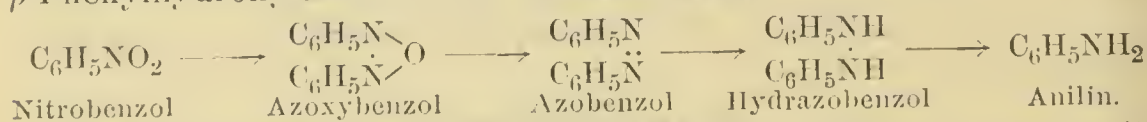
beiden Reste gleich sind, und unsymmetrische, bei denen die beiden Reste verschieden sind. Die Azokörper, in denen die Azogruppe ein aromatisches mit einem aliphatischen Radical verkettet, nennt man gemischte Azokörper.

Die Namen der unsymmetrischen Azokörper bildet man aus den Namen der beiden Körper, in denen die Azogruppe je ein Wasserstoffatom vertritt, getrennt durch das Wort -azo- also  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-C}_6\text{H}_4\text{N(CH}_3)_2$  Benzol-azo-dimethylanilin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-CH}_3$  Benzol-azo-methan. Enthalten die Benzolreste Substituenten, so bezeichnet man die Stellungen an dem einen Rest mit den Zahlen 1 bis 6, an dem anderen mit den Zahlen 1' bis 6', wobei die Azogruppe in 1,1'-Stellung vorausgesetzt wird.

Man kennt auch Disazo- und Trisazo-Verbindungen, welche zweimal oder dreimal die Azogruppe enthalten (B. 15, 2812).

Bildungsweisen. 1) Durch gemässigte Reduction der Nitrokörper in alkalischer Lösung, denn in saurer Lösung entstehen fast stets die letzten Reductionsproducte der Nitrokörper: die Amidoverbindungen. Dabei werden zunächst Azoxyverbindungen gebildet, die bei weiterer Reduction in Azoverbindungen übergehen. Als Reductionsmittel dienen a) Zinkstaub mit alkoholischer Kalilauge, mit Natronlauge (B. 21, 3139), oder mit Ammoniak, b) Natriumamalgam und Alkohol, c) Zinnchlorür in Natronlauge gelöst (B. 18, 2912).

Durch weiter gehende Reduction erhält man neben Azoverbindungen Hydrazokörper, die man schliesslich in Amidokörper spalten kann. Das Azobenzol bildet das Mittelglied in der Reihe der Reductionsproducte des Nitrobenzols, wenn man dabei das  $\beta$ -Phenylhydroxylamin ausser Betracht lässt:



2) Reduction der Azoxyverbindungen durch Erhitzen mit Eisenfeile.

3) Durch Oxydation a) der Hydrazokörper (S. 103, 107) und b) der primären Amidokörper in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat (A. 142, 364) oder Ferridcyankalium.

4) Durch Einwirkung von Nitrosobenzol (S. 54) auf Anilin.

5) Durch Umlagerung gewisser Diazoamidoverbindungen in Amidoazoverbindungen (S. 100).

6) Durch Einwirkung von Diazosalzen a) auf tertiäre Aniline, b) auf m-Diamine.

Die beiden letzteren Methoden führen zu Amidoverbindungen der Azokohlenwasserstoffe, von denen einige für die Theerfarbentechnik von Bedeutung geworden sind.

Gemischte Azoverbindungen werden häufig durch Combination von Diazosalzen mit geeigneten Fettkörpern oder mit heterocyclischen Verbindungen wie Pyrrol, Pyrazol u. a. m. gewonnen.

Eigenschaften. Die Azoverbindungen sind lebhafter gefärbt als die blassgelben Azoxyverbindungen. Sie verbinden sich nicht mit Säuren, wenn sie nicht ausserdem eine basische Amidogruppe enthalten. Die Azokörper können unmittelbar chlorirt, nitrit und sulfurirt werden. Durch Reductionsmittel werden die Azokörper entweder in Hydrazoverbindungen umgewandelt (S. 102) oder an Stelle der doppelten Bindung gespalten unter Bildung von Amidoverbindungen. Letztere Reaction dient zur Bestimmung der Constitution der Amidoazoverbindungen.

#### Indifferente symmetrische Azoverbindungen.

**Azobenzol**, *Azobenzid*  $C_6H_5N=NC_6H_5$ , Schmp.  $68^0$ , Sdep.  $293^0$ , wurde 1834 von Mitscherlich entdeckt. Es bildet orangerothe rhombische Krystalle, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich sind. Es entsteht aus Nitrobenzol, aus Anilin, aus Hydrazobenzol auf den oben angegebenen Wegen. Man stellt es aus Azoxybenzol durch Destillation unter Zusatz von Eisenfeile dar (A. 207, 329). Auch aus Anilinkalium durch Luftsauerstoff, aus Bromanilin und Natrium ist Azobenzol erhalten worden (B. 10, 1802). Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird es in Benzinidin umgewandelt unter Umlagerung des zunächst entstehenden Hydrazobenzols.

*o*-Nitroazobenzol, Schmp.  $127^0$  (B. 19, 2157; R. 441). *p*-Nitroazobenzol, Schmp.  $137^0$ . sym. *m*-Dinitroazobenzol, flüssig (B. 18, R. 627). *p*-Dinitroazobenzol, Schmp.  $206^0$ . Dinitrobenzolahobenzol, Schmp.  $117^0$  (B. 21, R. 400; 22, R. 744).

**Azotoluole.** *o*-Azotoluol, Schmp.  $157^0$ . *m*-Azotoluol, Schmp.  $55^0$ . *p*-Azotoluol, Schmp.  $143^0$  (B. 17, 463; 18, 2551). Auch Azoxylöle und Azotrimethylbenzole sind bekannt.

**Gemischte Azoverbindungen.** Benzol-azo-methan, *Azophenylmethyl*  $C_6H_5N=NCH_3$ , Sdep. gegen  $150^0$ , Benzol-azo-aethan, Sdep. gegen  $180^0$ , sind eigenthümlich riechende Flüssigkeiten, die aus den entsprechenden Hydrazinen durch Oxydation mit Quecksilberoxyd erhalten wurden (B. 18, 1742). Benzol-azo-nitroaethan  $C_6H_5N_2CH(NO_2).CH_3$ , Schmp.  $137^0$ , aus Diazobenzolnitrat und Natriumnitroaethan erhalten, orangefarbige Blättchen, bildet Salze mit 2 Aeq. Alkali (B. 8, 1076; 9, 384).

Als gemischte Azoverbindungen kann man auch das *Diphenylsulfo-carbazon*, *Diphenylsulfocarbodiazon* (S. 115), die *Formazyl*verbindungen (S. 116) auffassen, sowie zahlreiche durch Combination von Diazosalzen mit geeigneten heterocyclischen Verbindungen, wie Pyrrol, Pyrazol u. a. m., dargestellte Azokörper.

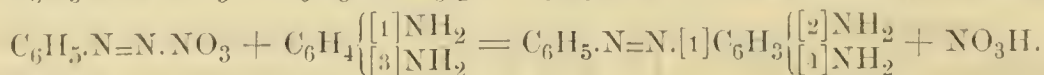
**Amidoazoverbindungen.** Die indifferenten Azoverbindungen sind sämmtlich orangegelb bis orangeroth gefärbt, sind aber noch keine Farbstoffe. Führt man in dieselben eine salzbildende Gruppe



ein, so werden die so entstehenden Körper, wie Amidoazoverbindungen, Oxyazoverbindungen, und besonders Amidoazobenzolsulfosäuren, Farbstoffe, die man zur Färbung von Wolle und Seide verwenden kann. Die Zahl der Azofarbstoffe ist eine ungemein grosse. Im Nachfolgenden werden einige der einfachsten erwähnt, an anderen Stellen dieses Werkes, vor allem bei der Naphtalingruppe, werden uns die technisch wichtigsten Vertreter dieser Körperklasse begegnen. Wichtiger als die Amidoazoverbindungen selbst sind ihre Sulfosäuren.

**Bildungsweisen.** 1) Aus Diazoamidoverbindungen: aus Diazoamidobenzol wird p-Amidoazobenzol. Diese Umlagerung findet beim Diazoamidobenzol schon beim Stehen mit Alkohol statt, sie wird befördert durch die Anwesenheit einer geringen Menge Anilinchlorhydrat. Leicht tritt diese Reaction nur dann ein, wenn in dem sich umlagernden Diazoamidokörper die p-Stellung zur Amidogruppe frei ist. Allein auch bei Verbindungen, wie Diazoamido-p-toluol  $\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}\text{NH}[1']\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{CH}_3$ , bei dem die p-Stellung zu der Imidogruppe durch  $\text{CH}_3$  besetzt ist, lässt sich die Umwandlung herbeiführen, wenn man das Diazoamido-p-toluol in geschmolzenem p-Toluidin gelöst mit p-Toluidinchlorhydrat auf  $65^\circ$  erhitzt. Die Amidogruppe des entstandenen Amidoazotoluols befindet sich in o-Stellung zu der Azogruppe, es ist o-Amidoazotoluol oder [4]-Methylbenzol-azo-[5']-methyl-[2']-amidobenzol  $\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_3[5']\text{CH}_3[2']\text{NH}_2$  (B. 17, 77).

2) Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen a) auf tertiäre aromatische Amine, oder b) auf m-Diamine in neutraler oder schwach saurer Lösung (B. 10, 389, 654):



Bei primären und secundären Monaminen entstehen meist, besonders leicht in neutraler oder essigsaurer Lösung, (B. 24, 2077) zunächst Diazoamidoverbindungen, die alsdann unter den schon oben erwähnten Bedingungen sich in Amidoazoverbindungen umzulagern vermögen.

Aehnlich wie die tertiären Amine wirken die Phenole auf Diazosalze ein unter Bildung von Oxyazoverbindungen, die später im Anschluss an die Amidophenole abgehandelt werden.

**Eigenschaften und Verhalten.** Die Amidoazoverbindungen sind krystallinische, in Alkohol meist leicht lösliche Verbindungen. Sie sind gelb, roth oder braun gefärbt, ihre mit Säuren gebildeten Salze sind die technischen Amidoazofarbstoffe, 1) Ihre Spaltung bei der Reduction und die Bedeutung dieser Reaction ist bereits oben (S. 99) besprochen worden (B. 21, 3471). Zuweilen findet eine

solche Spaltung auch beim Erhitzen mit Salzsäure statt (B. 17, 395). 2) Die Amidoazoverbindungen lassen sich in Diazo-azoverbindungen mit salpetriger Säure umwandeln. Durch Reduction der Diazosalze von o-Amidoazoverbindungen erhält man *Isophen-dihydrotetrazine* (s. d.). 3) Erhitzt man a) die p-Amidoazoverbindungen mit Anilinchlorhydrat, so entstehen *Induline* (s. d.), b) o-Amidoazoverbindungen mit Anilinchlorhydrat, so entstehen *Eurhodine* (s. d.). 4) Oxydirt man die o-Amidoazoverbindungen, so gehen sie in *Pseudoazimidoverbindungen* über. 5) Mit Aldehyden bilden die o-Amidoazoverbindungen Condensationsproducte, die sich von dem *Dihydrophentriazin* (s. d.) ableiten.

Die o-Amidoazoverbindungen fassen manche als Chinonimide auf:  $C_6H_5NHN=C_6H_4=NH$  oder  $C_6H_5NHN-C_6H_4-NH$  (B. 23, 497).

**p-Amido-azobenzol**  $C_6H_5-N=N[1]C_6H_4[4]NH_2$ , Schmp. 123°, siedet über 360° unzersetzt, bei 225° unter 12 mm. Es kann aus p-Nitroazobenzol (S. 99) erhalten werden und wird technisch durch Umlagerung von Diazoamidobenzol (S. 94) bereitet (B. 19, 1953; 21, 1633), das man zu diesem Zweck nicht herauszuarbeiten braucht. Durch  $MnO_2$  und Schwefelsäure wird es zu Chinon oxydirt, durch Reduction in Anilin und p-Phenylendiamin (S. 81) gespalten. Sein Chlorhydrat bildet stahlblaue Nadeln und wurde, ebenso wie das Oxalat, als gelber Farbstoff verwendet. Es wird in der Theerfarbentechnik in grossem Maassstab bereitet als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Disazofarbstoffen und *Indulinen*. Während die Salze des Amidoazobenzols als Farbstoffe nicht von Bedeutung sind, haben die Sulfosäuren, das Säuregelb oder Echtgelb (S. 124), werthvollere färbende Eigenschaften. p-Acetamidoazobenzol, Schmp. 143°.

**Benzolazo-p-dimethylanilin**  $C_6H_5-N=N[1]C_6H_4[4]N(CH_3)_2$ , Schmp. 116°. **Benzol-azo-diphenylamin**, p-*Phenylamido*- oder p-*Anilido-azobenzol*, Schmp. 82°. o-Amido-azotolnol  $CH_3[2]C_6H_4[1]N=N[1']C_6H_3\begin{Bmatrix} [3']CH_3 \\ [4']NH_2 \end{Bmatrix}$ , Schmp. 100°, aus o-Toluidin. m-Amido-azotolnol  $CH_3[3]C_6H_4[1]N=N[1']C_6H_3\begin{Bmatrix} [2']CH_3 \\ [4']NH_2 \end{Bmatrix}$ , Schmp. 80°.

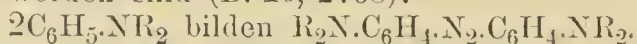
**2,4-Diamido-azobenzol**  $C_6H_5N_2C_6H_3(NH_2)_2$ , Schmp. 117°, gelbe Nadelchen, entsteht aus Diazobenzolnitrat und m-Phenylendiamin. Sein HCl-Salz kommt im Handel unter dem Namen *Chrysoidin* vor und färbt orangeroth. Durch Reduction wird es in Anilin und unsym. Triamidobenzol  $C_6H_3(NH_2)_3$  (S. 83) gespalten.

Das sym. p-Diamidoazobenzol  $H_2N.C_6H_4.N_2.C_6H_4.NH_2$  ist aus Nitroacetanilid  $NO_2.C_6H_4.NH.C_2H_3O$  durch Reduction mit Zinkstaub und Alkali und aus der Diazoverbindung des Monacetylphenylendiamins mit Anilin erhalten worden (B. 18, 1145); ferner durch Reduction von p-Dinitroazobenzol (S. 99) (B. 18, R. 628). Krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt bei 241°.

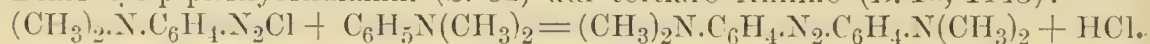
Die Tetraalkylderivate des p-Diamidoazobenzols bilden die sog.



Azyline, welche zuerst durch Einwirkung von Stickoxyd auf Dialkylaniline erhalten worden sind (B. 16, 2768):



Dieselben entstehen ferner durch Einwirkung der Diazoverbindung von Dimethyl-p-phenylendiamin (S. 81) auf tertiäre Aniline (B. 18, 1143):



Die Azyline sind rothe, basische Farbstoffe, die sich in Salzsäure mit purpurrother, in Essigsäure mit smaragdgrüner Farbe lösen. Durch Reduction mit Zinnchlorür, oder mit Zinn und Salzsäure werden sie in 2 Mol. Dialkyl-p-phenylendiamin gespalten. Durch Erhitzen mit Alkyljodiden (4 Mol.) auf 100° werden sie ebenfalls gespalten, unter Bildung tetraalkylirter Paraphenylendiamine.

Triamidoazobenzol  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_5 = \text{H}_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_3\begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Metaphenylendiamin (S. 81); es bildet sich zunächst durch Umwandlung einer Amidgruppe eine Diazoverbindung, welche weiter auf ein zweites Molekül des Diamins einwirkt. Es bildet Salze mit 1, 2 und 3 Aeq. der Säuren, von denen die zweisäurigen am beständigsten sind, während die dreisäurigen schon durch Wasser zerlegt werden. Das salzsaure Salz bildet das käufliche *Phenylbraun* oder *Bismarckbraun*, *Vesuv*, *Manchesterbraun*, das zum Färben von Baumwolle und Leder dient.

#### 14. Hydrazinverbindungen.

Die einfachsten aromatischen Hydrazinverbindungen sind:

das Phenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{NH}_2$ ,

das asym. Diphenylhydrazin  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}.\text{NH}_2$  und

das sym. Diphenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}.\text{NHC}_6\text{H}_5$  oder Hydrazobenzol.

Phenylhydrazin und unsym. Diphenylhydrazin, die beide eine  $\text{NH}_2$  Gruppe enthalten, zeigen in vieler Hinsicht ähnliche Reactionen, während sich das sym. Diphenylhydrazin eigenartig verhält. Im Nachfolgenden werden das sym. Diphenylhydrazin und seine Homologen, die sog. *Hydrazoverbindungen*, die am längsten bekannten Hydrazinabkömmlinge an die Spitze der aromatischen Hydrazinverbindungen gestellt. Die Hydrazoverbindungen reihen sich an die vorher abgehandelten Azoverbindungen, mit denen sie in innigen genetischen Beziehungen stehen. Dann erst folgt die Monophenyl- und die asym. Diphenylhydrazingruppe.

##### Hydrazoverbindungen.

Das sym. Diphenylhydrazin wurde 1863 von A. W. Hofmann entdeckt bei der gelinden Reduction des Azobenzols und, da es sich von letzterem durch einen Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen unterscheidet, Hydrazobenzol genannt, ein Name, der dem sym. Diphenylhydrazin geblieben ist.

Bildungsweisen. Das Azobenzol und seine Verwandten



liefern Hydrazokörper, wenn man sie mit alkoholischem Schwefelammonium, mit Zinkstaub und alkoholischem Kali oder mit Natriumamalgam reducirt. Man hat dabei nicht nöthig, die Azokörper zu isoliren, sondern kann die geeigneten Nitro- und Azoxyverbindungen mit Zinkstaub und Natronlauge behandeln. Auch lassen sich Nitrokörper durch elektrolytische Reduction in alkalischer Lösung in Hydrazoverbindungen überführen (Ch. Ztg. **17**, 129, 209).

**Hydrazobenzol**, *sym. Diphenylhydrazin*  $C_6H_5NH.NHC_6H_5$ , Schmp.  $131^0$ , zersetzt sich bei höherer Temperatur in Azobenzol und Anilin. Es bildet farblose Blättchen oder Tafeln, die in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Es riecht campherartig, oxydirt sich freiwillig an feuchter Luft, oder in alkoholischer Lösung zu Azobenzol. Das Hydrazobenzol ist ein indifferenten Körper, der mit Mineralsäuren keine Salze bildet, sondern durch sie merkwürdige intramolekulare Atomverschiebungen erleidet: s. u. Benzidin- und Semidinumlagerung. Kräftige Reduktionsmittel spalten das Hydrazobenzol in 2 Mol. Anilin.

Mit Phenylisocyanat (B. **23**, 490) und Phenylsenföhl (B. **25**, 3115) giebt das Hydrazobenzol Harnstoffabkömmlinge; mit Benzaldehyd das *Diphenylhydrazibenzylen* oder *Benzhydrazoïn*  $C_6H_5CH \begin{smallmatrix} \nearrow NC_6H_5 \\ \nwarrow NC_6H_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $55^0$  (B. **19**, 2239).

**Monacetylhydrazobenzol**, Schmp.  $159^0$ . **Diacetylhydrazobenzol**, Schmp.  $105^0$  (B. **17**, 379; A. **207**, 327).

*o*-, *m*-, *p*-Methylhydrazobenzol oder *sym. o*-, *m*-, *p*-Tolylphenylhydrazin schmelzen bei  $101^0$ ,  $60^0$  und  $86^0$ .

*Sym. Hydrazotoluole*  $CH_3C_6H_4NH.NHC_6H_4CH_3$ : *o*-Verb. Schmp.  $165^0$ ; *m*-Verb. flüssig (A. **207**, 116); *p*-Verb. Schmp.  $128^0$  (B. **9**, 829). **Hydrazoxylol** (B. **21**, 3141).

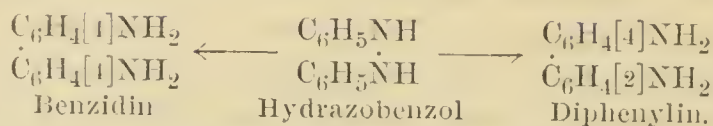
*Sym. dihalogensubstituirte Hydrazobenzole* wurden aus den entsprechenden Azoverbindungen erhalten. *p*-Diamidohydrazobenzol, *Diphenin*  $NH_2[4]C_6H_4[1]NH.NH[1']C_6H_4[4']NH_2$ , Schmp.  $145^0$ , aus *p*-Dinitroazobenzol mit Schwefelammonium (B. **18**, 1136).

*Unsym. Nitrohydrazobenzole* sind aus Chlordinitro- und Chlortrinitrobenzol mit Phenylhydrazin erhalten worden (A. **190**, 132; **253**, 2; J. p. Ch. [2] **37**, 345; **44**, 67). Vgl. auch *asym. Polynitrodiphenylamine* S. 79.

### **Benzidin- und Semidinumlagerung der Hydrazoverbindungen.**

Das freie Hydrazobenzol erleidet eine sehr merkwürdige Umlagerung in eine isomere Verbindung beim Behandeln mit Säuren. Nimmt man die Reduction des Azobenzols in saurer Lösung vor, so arbeitet man über das Hydrazobenzol hinweg, das selbst keine Salze bildet, aber schon in der Kälte mit Säuren in Berührung in ein Diamin, eine zweisäurige Base: das *Benzidin* (s. d.) oder *p-Diamidodiphenyl* umgewandelt wird. Das Benzidin, ein Ausgangsmaterial für die Bereitung substantiver Baunwollazofarbstoffe, wird auf diesem Weg technisch dargestellt. Neben dem Benzidin tritt

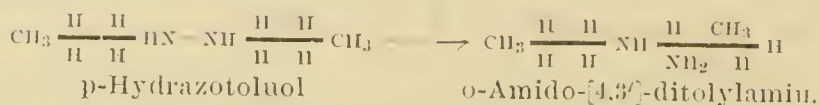
in kleiner Menge das *Diphenylin* (s. d.) oder *o,p-Diamidodiphenyl* auf (B. 17, 1181):



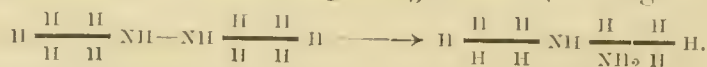
Man nennt die Hauptumlagerung, bei der die beiden Amidogruppen sich in Parastellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolkerne begeben: die *Benzidinumlagerung* der Hydrazoverbindungen.

Sym. *o*- und *m*-Ditolylhydrazin oder *o*- und *m*-Hydrazotoluol und andere Hydrazoverbindungen, bei denen die *p*-Wasserstoffatome zu den Imidogruppen in beiden aromatischen Resten frei sind, liefern mit Mineralsäuren die entsprechenden *p-Diamidoditolye* oder *Tolidine*.

Behandelt man dagegen *p*-Hydrazotoluol mit wässrigen Mineralsäuren, so geht es theils in *p*-Azotoluol und in *p*-Tolidin, theils in *o-Amidoditolyamin* über (B. 27, 2700). Hauptsächlich *o-Amidoditolyamin* entsteht bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf Hydrazotoluol:



In kleiner Menge liefert sogar Hydrazobenzol selbst, in Benzol mit Salzsäuregas behandelt, *o-Amidodiphenylamin* (Ch. Ztg. 18, 1095):

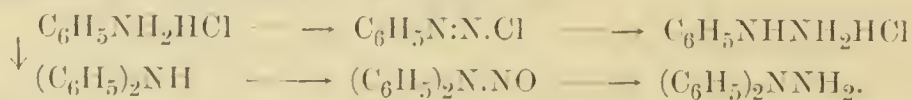


Man nennt diese Umlagerung die *Semidinumlagerung*, weil sich dabei nur die eine NH Gruppe in eine NH<sub>2</sub> Gruppe umwandelt, und nicht wie bei der Benzidinumlagerung beide NH Gruppen. Bei einfach *p*-substituirten Hydrazobenzolen kann die Amidogruppe in *o*- und in *p*-Stellung zur Imidogruppe treten. Man hat daher eine *o*- und eine *p*-Semidinumlagerung zu unterscheiden. Das *Acetamido-hydrazobenzol*, Schmp. 146°, geht mit SnCl<sub>2</sub> und Salzsäure in *Monacet-p-diamidodiphenylamin* über (B. 26, 704):

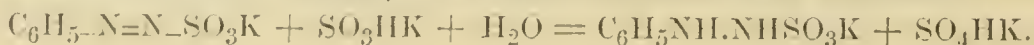


### Phenylhydrazingruppe.

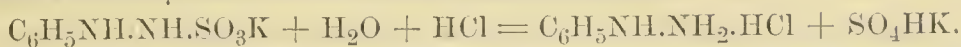
Das Phenylhydrazin und das asym. Diphenylhydrazin entstehen durch Reduction aus Diazobenzolsalzen und Diphenylnitrosamin, also aus den Einwirkungsproducten von salpetriger Säure auf primäre und secundäre Aniline:



Bildungsweisen. 1) Aus Diazosalzen durch Reduction: a) Wenn man saures schwefelsaures Alkali auf das gelbe Diazobenzolsulfonsaure Kalium (S. 88) einwirken lässt, so wird es zu dem farblosen benzolhydrazinsulfonsauren Salz reducirt:



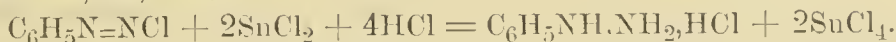
Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure entsteht daraus das Phenylhydrazinchlorhydrat neben Monokaliumsulfat:



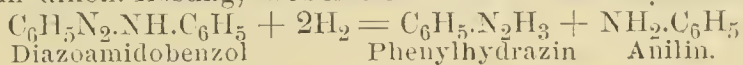
Anm. Nimmt man die Reduction einer sauren Diazobenzolsalzlösung mit freier schwefliger Säure vor, so entsteht das sog. Phenylbenzolsulfazid (S. 111)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

b) Man reducirt das Diazobenzolsulfosaure Kalium mit Essigsäure und Zinkstaub.

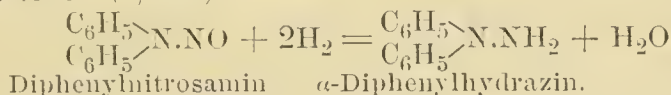
c) Man reducirt Diazochloride mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. 16, 2976; 17, 572):



2) Aus den Diazoamidokörpern durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung, wobei sie in Aniline und Hydrazine zerfallen:



3) Aus den Nitrosaminen (S. 84) durch Reduction mittelst Zinkstaub und Essigsäure, wobei unsym. Alkylphenyl- oder Diphenylhydrazine (S. 106) gebildet werden; auf ähnliche Weise sind aliphatische Hydrazine gewonnen worden (1, 170):



Geschichte. A. Strecker und Römer erhielten 1871 bei der Behandlung von Diazobenzolnitrat mit saurem Monokaliumsulfat das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHSO}_3\text{K}$  und bei der Behandlung des Diazids der Sulfanilsäure (S. 124) mit demselben Reagenz ein lösliches Kaliumsalz, das beim Kochen mit Salzsäure die krystallisirende Phenylhydrazin-p-sulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{[1]NH—NH}_2 \\ \text{[4]SO}_3\text{H} \end{smallmatrix}$ , die erste primäre aromatische Hydrazinverbindung ergab, einen Körper, der als cyclisches Ammoniumsalz aufzufassen ist:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{[1]NH—NH}_3 \\ \text{[4]SO}_3 \end{smallmatrix}$ . 1875 lehrte Emil Fischer das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium durch Kochen mit Salzsäure in Phenylhydrazinchlorhydrat umwandeln und daraus mit Alkalilauge das freie Phenylhydrazin abscheiden, einen ungemein umsetzungsfähigen Körper (B. 8, 589).

Eigenschaften. Die aromatischen Hydrazine sind einsäurige Basen, in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sie sieden bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung, unter vermindertem Druck unzersetzt. An der Luft oxydiren sie sich leicht und nehmen dabei eine braune Farbe an, sie reduciren Fehling'sche Lösung.

**Phenylhydrazin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ , tafelförmige, bei 23° schmelzende Krystalle, siedet bei 760 mm bei 241—242° unter geringer Zersetzung, bei 12 mm bei 120° unzersetzt und besitzt überschmolzen bei 21° das spec. Gew. 1,091. Man stellt es, wie bei den allgemeinen Bildungsweisen auseinandergesetzt wurde, aus Diazobenzolchlorid durch Reduction dar. Seine Umsetzungen sind weiter unten be-



schrieben. Als der eine Generator des *Antipyrins* hat es eine wichtige technische Verwendung gefunden, auch dient es als Reagenz auf Aldehyde und Ketone. Letztere Beobachtung ist besonders für die Entwicklung der Chemie der Kohlehydrate von hervorragender Bedeutung geworden (I, 524).

Phenylhydrazinchlorhydrat  $C_6H_5NH.NH_2.HCl$ , glänzende, weisse, in concentrirter Salzsäure schwer lösliche Blättchen. Salze mit Carbonsäuren s. B. 27, 1521. Phenylhydrazinnatrium  $C_6H_5NNa.NH_2$  entsteht durch Auflösen von Natrium in Phenylhydrazin und bildet eine gelbrothe, amorphe Masse, die sich mit Halogenalkylen und Säurehalogeniden umsetzt zu sog.  $\alpha$ -Phenylhydrazinderivaten (S. 112; B. 19, 2448; 22, R. 664). Kaliumphenylhydrazin (B. 20, 47).

Substituirte Phenylhydrazine (A. 248, 94; B. 22, 2801, 2809). p-Chlorphenylhydrazin, Schmp.  $83^0$ . p-Bromphenylhydrazin, Schmp.  $106^0$ . p-Jodphenylhydrazin, Schmp.  $103^0$ . o-Nitrophenylhydrazin, Schmp.  $90^0$ , ziegelrothe Nadeln (B. 27, 2549). o-Nitro-s-formylphenylhydrazid, Schmp.  $177^0$  (B. 22, 2804). Ueber Heteroringbildung aus diesen o-Nitroverbindungen s. S. 107.

Homologe Phenylhydrazine. o-Tolylhydrazin, Schmp.  $59^0$ . m-Tolylhydrazin, flüssig. p-Tolylhydrazin, Schmp.  $61^0$ . Pseudocumylhydrazin (A. 212, 338; B. 18, 91, 3175; 22, 834).

Unsym. Diphenylhydrazin  $(C_6H_5)_2N.NH_2$ , Schmp.  $34^0$ , Sdep.  $220^0$  (50 mm), aus Diphenylnitrosamin (S. 84) durch Reduction erhalten, bildet mit Glucosen schwer lösliche Diphenylhydrazone (I, 525, 528). Durch Oxydation mit Eisenchlorid geht es in Tetraphenyltetrazon (S. 117) über.

Verhalten der Phenylhydrazine. 1) Die gegen Reductionsmittel ziemlich beständigen Phenylhydrazine werden durch gemässigte Oxydation wie Einwirkung von Quecksilberoxyd auf die Sulfate oder sulfonsauren Salze in Diazosalze zurückverwandelt. Durch Kochen mit Kupfersulfat oder mit Eisenchlorid werden dagegen die Phenylhydrazine unter Stickstoffentwicklung in die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt, eine Reaction, die auch zum Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff und, wenn man das freie Phenylhydrazin durch sein Chlor-, Brom- oder Jodhydrat ersetzt, durch die Halogene dienen kann (B. 18, 786; 25, 1074). Ferner eignet sich die Reaction auch zur quantitativen Bestimmung der Hydrazine aus der entwickelten Stickstoffmenge. Sie reduciren auch Fehling'sche Lösung (B. 26, R. 234).

2) Mit Natrium entstehen unter Wasserstoffentwicklung  $\alpha$ -Natriumphenylhydrazine.

3) Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosohydrazine (S. 117).

4) Halogenalkyle substituiren Imido- und Amidowasserstoff der Phenylhydrazine und bilden schliesslich Phenylhydrazoniumverbindungen (S. 107).

5) Mit Aldehyden und Ketonen verbinden sich die Phenylhydrazine meist unter unmittelbar darauf erfolgender Abspaltung von Wasser, wobei Phenylhydrazone (S. 108) entstehen, eine Re-

action, die ebenso kennzeichnend für die Aldehyde und Ketone ist, als die Oximbildung.

6) Ebenso lassen sich leicht Säureradiale in die Phenylhydrazine einführen.

**Phenylalkylhydrazine.** Die unsym. Verbindungen mit einem Alkylrest werden als  $\alpha$ -, die sym. als  $\beta$ -Verbindungen bezeichnet.

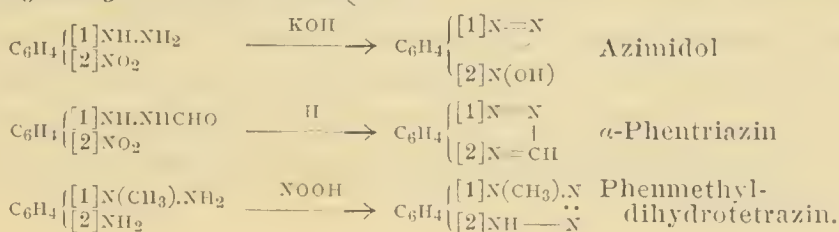
**Bildungsweisen.** 1) Beide Isomeren entstehen bei der Einwirkung von Alkylbromiden auf Phenylhydrazin (A. **199**, 325; B. **17**, 2844). 2) Die  $\beta$ -Verbindungen entstehen auch durch Reduction der entsprechenden gemischten Azoverbindungen (S. 99). 3) Die  $\alpha$ -Verbindungen bilden sich durch Einwirkung von Alkylbromiden auf Natriumphenylhydrazin (B. **19**, 2450; **22**, R. 664); 4) durch Reduction der entsprechenden Nitrosamine (S. 84) mit Zinkstaub; 5) durch Behandlung von  $\beta$ -Acetphenylhydrazin  $C_6H_5NH.NHCOCH_3$  mit Halogenverbindungen und Verseifen mit kochenden verdünnten Säuren (B. **26**, 946).

$\alpha$ -Methylphenylhydrazin  $C_6H_5N(CH_3).NH_2$ , Sdep.  $131^0$  (35 mm).  $\alpha$ -Aethylphenylhydrazin  $C_6H_5N(C_2H_5).NH_2$ , Sdep.  $231^0$ . Beide Verbindungen geben bei der Oxydation *Tetrazone* (S. 117).  $\alpha$ -Aethylphenylhydrazin vereinigt sich mit Aethylbromid zu Diaethylphenylhydrazoniumbromid  $C_6H_5N(C_2H_5)_2Br.NH_2$ , das durch Reduction Diaethylanilin liefert.  $\alpha$ -Aethylenphenylhydrazin  $C_6H_5.N \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 & \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \end{smallmatrix} N.C_6H_5$ , Schmp.  $90^0$  (B. **21**, 3203).

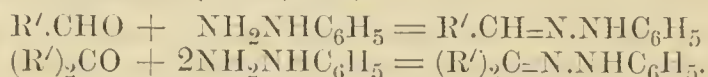
$\beta$ -Methyl- und  $\beta$ -Aethylphenylhydrazin sind farblose Oele, die sich an der Luft zu *Benzolazomethan* und *-aethan* (S. 99) oxydiren, aus denen sie durch Reduction entstehen.  $\beta$ -Methylphenylhydrazin wird auch aus *Antipyrin* (s. d.) durch Kochen mit alkoholischem Kali erhalten (B. **25**, 771).  $\beta$ -Allylphenylhydrazin, Sdep.  $177^0$  (110 mm) (B. **22**, 2233).

Di- und trialkylirte Phenylhydrazine werden aus der Natriumverbindung von  $\alpha$ -Methylphenylformylhydrazin  $C_6H_5N(CH_3)N.Na.CHO$  mit Jodalkylen und darauf folgende Abspaltung der Formylgruppe mit rauchender Salzsäure bereitet. Aus den dialkylirten Phenylhydrazinen entstehen durch Einwirkung von Jodalkylen quaternäre *Azonium*verbindungen, z. B.  $C_6H_5N(CH_3)_2J.NH.CH_3$  neben Trialkylphenylhydrazinen.  $\beta$ -Dimethylphenylhydrazin  $C_6H_5N(CH_3).NH.CH_3$ , Sdep.  $93^0$  (7 mm), Phenyltrimethylhydrazin, Sdep.  $93^0$  (8 mm) (B. **27**, 696). *as-o*-Amidophenylmethylhydrazin  $NH_2[2]C_6H_4[1]N(CH_3)NH_2$ , leicht verharzendes Oel, entsteht aus *o*-Nitronitrosomethylanilin durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium.

**Heteroringbildungen o-substituierter Phenylhydrazine.** Beim Kochen mit Alkalilauge geht *o*-Nitrophenylhydrazin in *Azimidol* (s. d.) über. Die Formylverbindung des *o*-Nitrophenylhydrazins gibt bei der Reduction mit Natriumamalgam und Essigsäure  $\alpha$ -Phentriazin. Das *as-o*-Amidophenylmethylhydrazin geht mit salpetriger Säure behandelt in *Phen-methyldihydrotetrazin* über:

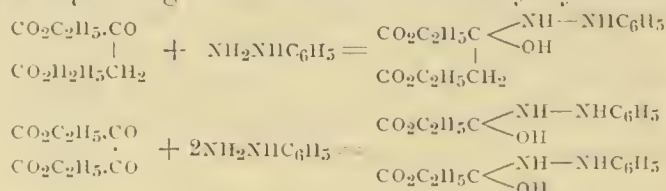


**Phenylhydrazone.** Wie die Aldehyde und Ketone mit Hydroxylamin Oxime liefern, so gehen sie mit Phenylhydrazin in *Phenylhydrazone* über. Die von den Aldehyden sich ableitenden Verbindungen nennt man auch *Aldehydrazone* (A. 247, 194 Anm.), die Ketonderivate: *Ketohydrazone*, die Dihydrazone der  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen: *Osazone* (B. 21, 984):



Die Osazonbildung ist für die Chemie der Zuckerarten sehr wichtig geworden (I, 524).

Man hat sich den Verlauf der Phenylhydrazonbildung so vorzustellen, dass zunächst ein Additionsproduct entsteht, das in seiner Constitution dem Aldehydammoniak entspricht. In wenigen Fällen, z. B. bei Oxalessigester und bei Dioxobernsteinsäureester hat man die Additionsproducte fassen können, die leicht unter Abspaltung von Wasser in Phenylhydrazone übergehen:

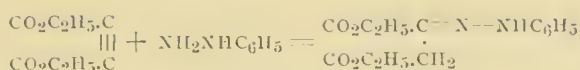


Die Thatsache, dass auch der Dioxobernsteinsäureester eine additionelle Verbindung giebt, spricht für die Aldehydammoniakauffassung und gegen die bei dem Oxalessigester mögliche, der Formel  $CO_2C_2H_5.CO.CH(NH_3NHC_6H_5)CO_2C_2H_5$  entsprechende Ammoniumsalzauffassung (B. 28, 66).

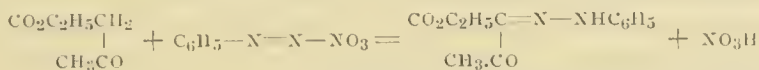
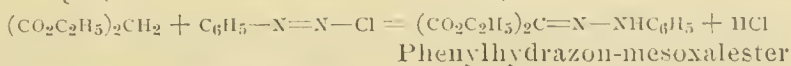
Da die Phenylhydrazone für die betreffenden, Aldehyd- und Ketongruppen enthaltenden Verbindungen kennzeichnend sind, so waren sie vorgehend bei den aliphatischen Verbindungen häufig zu erwähnen und werden uns später bei den aromatischen, Aldehyd- und Ketongruppen enthaltenden Verbindungen ebenfalls begegnen. Es scheint jedoch zweckmässig auf die aliphatischen Phenylhydrazonverbindungen zusammenfassend zu verweisen, es finden sich erwähnt Phenylhydrazone der einfachen Aldehyde I, 190, 204; der einfachen Ketone I, 217; der Diketone I, 322; der Glyoxylsäure I, 362; der Brenztraubensäure I, 365; der Acetessigester I, 357, 358, 370; der Laevulinsäure I, 475; des Mesoxalsäurealdehydes I, 467; des Acetonoxalesters I, 471; der Mesoxalsäure I, 483; des Oxalessigesters I, 485; des Acetondicarbonsäureesters I, 486; der Acetondiessigsäure I, 487; der Tetrose I, 501; des Oxalyldiacetons I, 501; der Dioxobernsteinsäure I, 508; des Oxalbernsteinsäureesters I, 511; der Arabinose I, 515; der Rhamnose I, 516; der Glucosen I, 521, 524, 526, 528, 529, 530, 531; des Milchezuckers I, 552; der Maltose und Isomaltose I, 553.

**Bildungsweisen der Phenylhydrazone.** 1) Durch Einwirkung von Phenylhydrazin und unsym. Alkylphenyl- oder unsym. Diphenylhydrazin auf Aldehyde und Ketone (s. o.). 2) Durch Addition von Phenylhydrazin an dreifach miteinander gebundene Kohlenstoffatome; so bildet sich das Phenylhydrazon des Oxalessigesters auch durch Addition von Phenylhydrazin an Acetylendicarbonsäureester (I, 458):



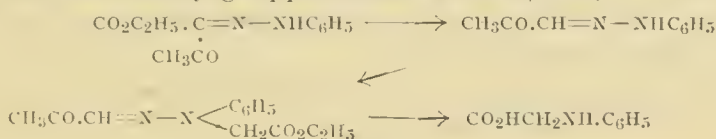


3) Durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf manche aliphatische Verbindungen mit leicht durch Alkalimetalle ersetzbaren Wasserstoffatomen, wie Malonsäureester und Acetessigester in alkalischer Lösung (Diazobenzolkalium S. 87):



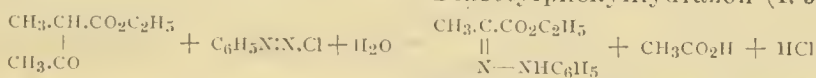
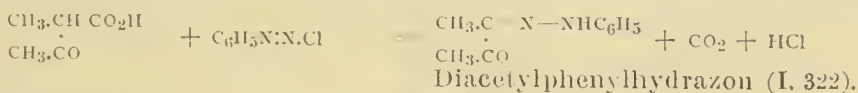
Phenylhydrazon-acetylgl oxylsäureester.

Die aus Malonsäureester mit Diazobenzolchlorid erhaltene Verbindung ist identisch mit der aus Mesoxalsäureester und Phenylhydrazin erhaltenen. Die Auffassung dieser Verbindungen als Hydrazone ist unter anderem auf folgendem Weg bewiesen worden. 1) Verdünnte Alkalilauge verseift den Phenylhydrazon-acetylgl oxylsäureester und spaltet die Säure in  $\text{CO}_2$  und Brenztraubenaldehydhydrazone. 2) Brenztraubenaldehydhydrazone mit Chloressigester und Natriumaethylat behandelt, ergibt einen Ester, aus dem bei der Reduction Anilidoessigsäure entsteht. Letzteres ist nur möglich wenn der Rest der Chloressigsäure mit demselben N-Atom verbunden war, an dem die Phenylgruppe stand (A. 247, 190):



Bei der Bildung der Hydrazone aus Diazobenzolsalzen findet daher eine intramolekulare Wasserstoffverschiebung statt.

Die Neigung zur Phenylhydrazonbildung ist so gross, dass aus Alkylacetessigsäuren durch Diazobenzolchlorid  $\text{CO}_2$  unter Bildung des Phenylhydrazons eines  $\alpha$ -Diketons und aus Alkylacetessigestern unter Abspaltung der Acetylgruppe Phenylhydrazone von  $\alpha$ -Ketoncarbonsäureestern entstehen:



Phenylhydrazonbrenztraubensäureester.

Ähnlich wirkt salpetrige Säure unter Oximbildung (s. I, 370).

6) Aus den Monoximen von  $\alpha$ -Aldehydketonen und  $\alpha$ -Diketonen erhält man mit Phenylhydrazin: Hydrazoxime z. B. aus Methylglyoxaloxim: Methylglyoxalphenylhydrazoxim  $\text{CH}_3\cdot\text{C}=(\text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CH}=\text{NOH}$ , Schmp.  $134^\circ$  (A. 262, 278).

Umwandlungen der Phenylhydrazone. Erwärmt man die Phenylhydrazone mit verdünnten Mineralsäuren, so zerfallen sie in ihre Generatoren. Durch vorsichtige Reduction sind manche Phenylhydrazone in Phenylhydrazidoverbindungen übergeführt worden (s. Phenylhydrazidoessigsäure I, 351; B. 28, 1223).

Nur wenige Klassen organischer Verbindungen sind in dem Maasse zur Bildung heterocyclischer Verbindungen befähigt, wie die Hydrazinabkömmlinge, deren intramolekulare Condensationsreac-

tionen daher für die Entwicklung der Chemie der stickstoffhaltigen Ringsysteme von hervorragender Bedeutung sind. Einigen der wichtigsten Condensationen begegneten wir bereits bei den Phenylhydrazonen der Fettkörper, sie sollen im Nachfolgenden zusammengestellt werden, andere sind im Anschluss an die Säurehydrazide zu erwähnen.

1) Die Phenylhydrazone der Aldehyde, Ketone und Ketonensäuren liefern beim Erhitzen mit Chlorzink, Zinnchlorür oder Mineralsäuren *Indole*.

2) Die Osazone oder  $\alpha$ -Di-phenylhydrazone von  $\alpha$ -Dialdehyden,  $\alpha$ -Aldehydketonen,  $\alpha$ -Diketonen geben bei der Oxydation *Osotetrazone*.

3) Die  $\alpha$ -Osazone und Osotetrazone wandeln sich beim Kochen mit Säuren in *Osotriazole* um.

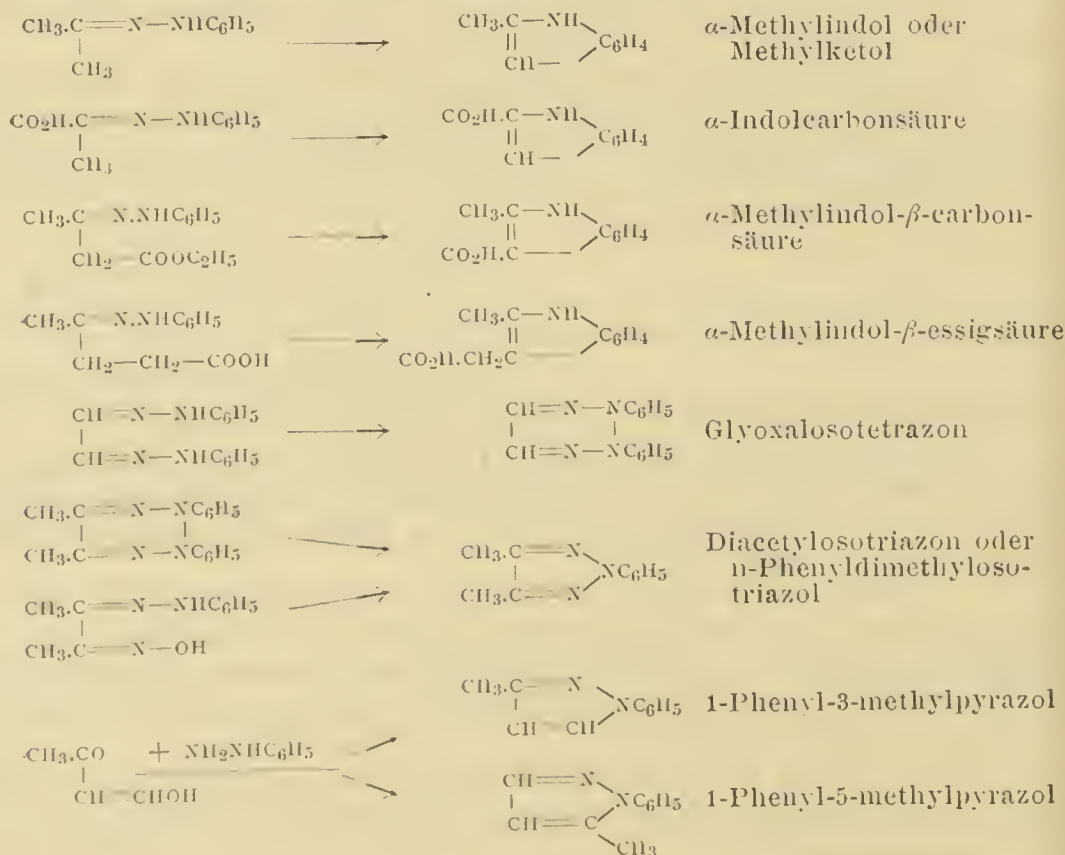
4) Die  $\alpha$ -Hydrazoxime gehen bei Behandlung mit Wasser entziehen den Mitteln in *Osotriazole* über.

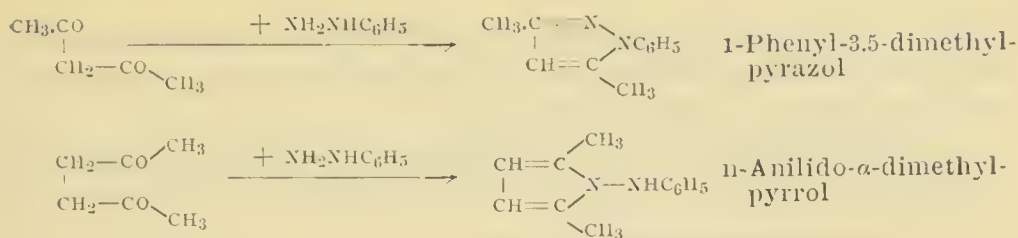
5) Die Phenylhydrazone der 1,3-Oxymethylenketone und  $\beta$ -Diketone bilden leicht unter Wasseraustritt *Pyrazole*, ringförmige stickstoffhaltige Abkömmlinge von 1,3-Olefinketonen.

6) Die Phenylhydrazone von 1,4-Diketonen gehen in *n-Anilidopyrrole* über.

Uebrigens hat man bei der Gewinnung der ringförmigen Condensationsproducte der Hydrazone häufig die Hydrazone selbst nicht isolirt, sondern über sie weg gearbeitet.

Im Nachfolgenden werden die Heteroringbildungen der Phenylhydrazone schematisch zusammengestellt:





### Phenylhydrazinabkömmlinge anorganischer Säuren.

Diazobenzolperbromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NBr.NBr}_2$  wurde früher bei den Diazoverbindungen besprochen (S. 88).

Thionylphenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.N=SO}$ , Schmp.  $105^\circ$ , bildet schwefelgelbe Prismen. Es wird ähnlich wie die *Thionylalkylamine* (I, 169) und die *Thionylaniline* (S. 66) durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin erhalten. Alle Phenylhydrazine mit freier Amidogruppe geben mit Thionylchlorid: Thionylphenylhydrazone (B. **27**, 2549). In glatter Reaction bildet sich Thionylphenylhydrazon bei der Einwirkung von Thionylanilin auf Phenylhydrazin. Ferner entsteht das Thionylphenylhydrazon aus der Phenylhydrazinsulfonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.SOOH}$ , dem Einwirkungsproduct von Schwefeldioxyd auf Phenylhydrazin, bei gelindem Erwärmen (B. **23**, 474). Mit Thionylchlorid, Acetylchlorid und anderen Säurechloriden setzt sich das Thionylphenylhydrazon um in *Diazobenzolchlorid*, indem es reagirt, als ob es *Diazobenzolsulfoxyl* (S. 88)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N=N.S(OH)}$  wäre (A. **270**, 114). Man kann den Verlauf der Reaction auch so auffassen, dass zunächst aus dem Thionylphenylhydrazon und den Säurechloriden unter Lösung der doppelten  $\text{N=S}$  Bindung unbeständige Additionsproducte entstehen, die bei der Spaltung Diazobenzolchlorid liefern.

Phenylhydrazinsulfonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHSO}_3\text{H}$ . Das Kaliumsalz entsteht bei der Reduction des benzolazosulfosauren Kaliums (S. 88) mit schwefliger Säure oder Monoalkalisulfit. Ueber das Verhalten des Kaliumsalzes gegen Mineralsäuren und die Rolle, die es in der Geschichte der Entdeckung des Phenylhydrazins spielt, s. S. 105.

Phenylbenzolsulfazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH.SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $148-150^\circ$  unter Zersetzung, entsteht aus Phenylhydrazin und Benzolsulfochlorid in Aether und aus Diazobenzolsalzlösung mit  $\text{SO}_2$  (S. 105) (B. **20**, 1238).

Ueber die Einwirkung von  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$  auf Phenylhydrazin s. A. **270**, 123.

### Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins.

Die Einführung von Carbonsäureresten der verschiedensten Art in Phenylhydrazin lässt sich ebenso leicht und meist auf dieselbe Weise bewirken, wie bei dem Anilin. Das Gebiet der so aus dem Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen steht an Umfang dem Gebiet der Carbonsäureabkömmlinge des Anilins kaum nach, es in der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen übertreffend.

Die Säurehydrazide und die Hydrazidosäuren haben sich ebenso wie die Phenylhydrazone zur Bildung heterocyclischer Verbindungen besonders befähigt erwiesen. Nach jeder Gruppe von Carbonsäureabkömmlingen des Phenylhydrazins werden die wich-



tigsten Heteroringbildungen übersichtlich zusammengestellt, die später in dem Abschnitt „Heterocyclische Verbindungen“ in anderem Zusammenhang abgehandelt werden.

Die *Amidrazone* und *Formazyilverbindungen* werden im Anschluss an die einfacheren Carbonsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins abgehandelt.

**Fettsäureabkömmlinge.** Die Fettsäurereste treten leicht in die Amidogruppe des Phenylhydrazins ein unter Bildung von symm. oder  $\beta$ -Acidylverbindungen. Zur Darstellung der unsymmetrischen oder  $\alpha$ -Acidylverbindungen behandelt man 1) Natriumphenylhydrazin mit Säurechloriden oder Säureanhydriden (B. 22, R. 664); 2)  $\beta$ -Acetphenylhydrazin mit geeigneten Chlorverbindungen und spaltet alsdann die  $\beta$ -Acetgruppe durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ab, wodurch die in  $\alpha$ -Stellung getretene Gruppe nicht angegriffen wird (B. 26, 945).

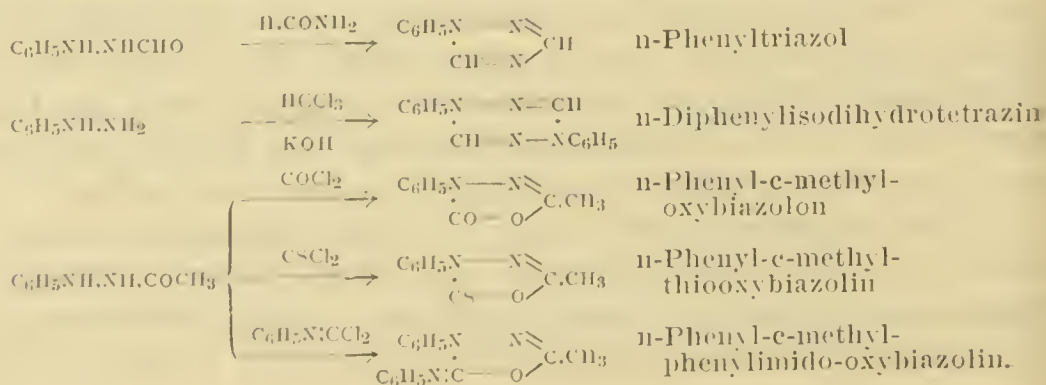
Zur Unterscheidung von asym. und sym. Phenylhydraziden kann man dieselben mit Eisenchlorid und conc. Schwefelsäure behandeln, wodurch die asym. Verbindungen nicht gefärbt werden, während die sym. Verbindungen rothe bis blauviolette Färbungen geben (B. 27, 2965, Bülow'sche Reaction).

Symm. Formylphenylhydrazid  $C_6H_5NH.NH.CHO$ , Schmp.  $145^0$ , aus Ameisensäure und Phenylhydrazin (B. 27, 1522).

Asymm. oder  $\alpha$ -Acetphenylhydrazid  $C_6H_5N(COCH_3)NH_2$ , Schmp.  $124^0$ , aus  $\alpha\beta$ -Diacetphenylhydrazin durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. 27, 2964). Symm. oder  $\beta$ -Acetphenylhydrazid  $C_6H_5NH.NHCOCH_3$ , Schmp.  $128^0$ , aus Phenylhydrazin mit Essigsäureanhydrid oder beim Kochen mit Eisessig (A. 190, 129).  $\alpha\beta$ -Diacetphenylhydrazid  $C_6H_5N(CO.CH_3)NHCOCH_3$ , Schmp.  $106^0$ , aus Kaliumphenylhydrazin in Aether mit Acetylchlorid (B. 20, 47).

Heteroringbildungen der Fettsäurephenylhydrazidabkömmlinge: Erhitzt man das symm. Formylphenylhydrazid mit Formamid, so entsteht *n-Phenyltriazol* (B. 27, R. 801). Ebenfalls ein Ameisensäureabkömmling des Phenylhydrazins ist das *n-Diphenylisodihydrotetrazin*, welches bei der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenylhydrazin entsteht (vgl. die Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf primäre Amine: I, 233 und II, 69, Isonitrile oder Carhylamine).

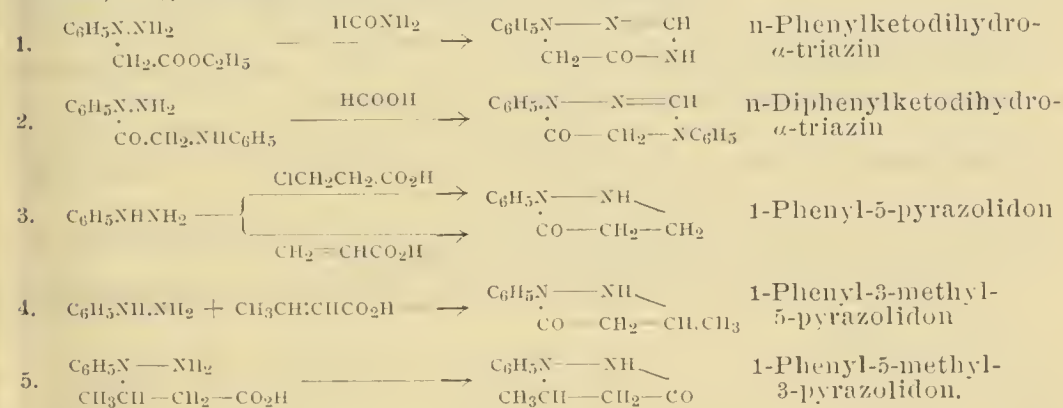
Aus den symm. oder  $\beta$ -Acidylphenylhydraziden entstehen mit Phosgen, Thiophosgen und Isocyanphenylchlorid heterocyclische Verbindungen: *Oxybiazolderivate* (B. 26, 2870), die man auch als Kohlensäureabkömmlinge auffassen kann.



**Alkoholsäureabkömmlinge des Phenylhydrazins.** Sym. Phenylhydrazidoessigsäure  $C_6H_5NH.NH.CH_2CO_2H$ , Schmp.  $158^0$ , entsteht durch vorsichtige Reduction von Phenylhydrazonglyoxylsäure (I, 351) und aus ihrem Ester, dem Einwirkungsproduct von Chloressigester auf Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung (B. 28, 1230). Asym. Phenylhydrazidoessigsäure  $C_6H_5N(NH_2).CH_2CO_2H$ , Schmp.  $167^0$ , wird aus ihrem flüssigen Aethylester, dem Reductionsproduct von *Nitrosophenylglycine*ster  $C_6H_5N(NO).CH_2CO_2C_2H_5$  durch vorsichtiges Verseifen erhalten (B. 28, 1223).

**Heteroringbildungen der Phenylhydrazidosäuren.** Mit Formamid condensirt sich der asym. Phenylhydrazidoessigsäureester zu *Phenylketodihydro- $\alpha$ -triazin*. In ähnlicher Weise erhält man aus asym. Anilidoessigsäure- $\alpha$ -phenylhydrazid  $C_6H_5N(NH_2)CO.CH_2NHC_6H_5$  mit krystallisirter Ameisensäure *n-Diphenylketodihydro- $\alpha$ -triazin* (s. u.).

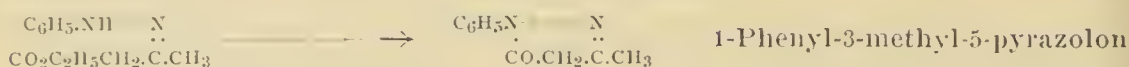
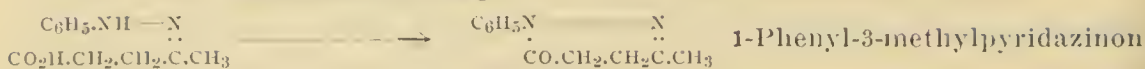
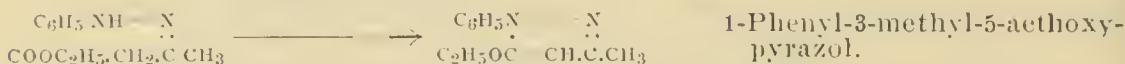
Die den  $\beta$ -Oxysäuren entsprechenden meist sym. Phenylhydrazidosäuren erhält man aus den  $\beta$ -Halogenfettsäuren mit Phenylhydrazin oder durch Addition von Phenylhydrazin an  $\alpha\beta$ -ungesättigte Säuren, wie Acrylsäure und Crotonsäure. Diese  $\beta$ -Phenylhydrazidosäuren zeigen so leicht Lactazambildung (I, 357), dass sie meist nicht isolirt werden konnten (s. u.). Die  $\beta$ -Chlorbuttersäure gibt mit Phenylhydrazin die asym.  $\beta$ -Phenylhydrazidobuttersäure  $C_6H_5N(NH_2).CH(CH_3).CH_2.CO_2H$ , Schmp.  $111^0$  (J. pr. Ch. 45, 87), die ebenfalls das Lactazam bildet.



**Hydrazinabkömmlinge der Monoketonensäuren.** Die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ketoncarbonsäureester reagiren mit Phenylhydrazin wie die Ketone unter Phenylhydrazonbildung. Auch die Phenylhydrazone von freien  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Ketoncarbonsäuren sind bekannt. Die Phenylhydrazone der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ketoncarbonsäureester lassen sich mit Chlorzink oder conc. Schwefelsäure in Indolabkömmlinge umwandeln (vgl. die Indolbildung der Ketonphenylhydrazone (S. 110). Die Phenylhydrazone der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ketoncarbonsäureester und der freien  $\gamma$ -Ketoncarbonsäuren zeigen leicht Lactazambildung. Das Laevulinsäurephenylhydrazon (I, 375) gibt 3-Methylphenylpyridazinon (I, 375) oder 1-Phenyl-3-methylpyridazinon (s. d.). Das Acetessigesterphenylhydrazon  $C_6H_5NH.N=C(CH_3).CH_2CO_2C_2H_5$ , Schmp.  $50^0$ , dargestellt durch Eintragen von Acetessigester in Phenylhydrazin (B. 27, R. 793), liefert freiwillig das 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon (s. d.), dagegen mit Acetylchlorid oder überschüssiger Salzsäure das 1-Phenyl-3-methyl-5-aethoxy-pyrazol (s. d.).

**Heteroringbildungen der Phenylhydrazonketonsäuren.**

1. *Indolcondensation*: s. S. 110.

2. *Lactazambildung:*3. *Pyrazolbildung:*

**Phenylhydrazinderivate der Kohlensäure.** Sättigt man eine wässrige Emulsion von Phenylhydrazin mit Kohlensäure, so entsteht phenylcarbaminsaures Phenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{COONH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$ , eine weisse Kristallmasse (A. 190, 123). Phenylcarbaminsäureäthylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCOOC}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $86^\circ$ , entsteht durch Einwirkung von  $\text{Cl}\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  auf eine ätherische Phenylhydrazinlösung. Auf  $240^\circ$  erhitzt geht er unter Abspaltung von Alkohol in *Diphenylurazin* über (A. 263, 278; B. 26, R. 20).

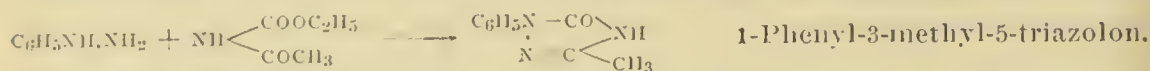
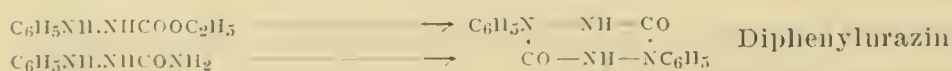
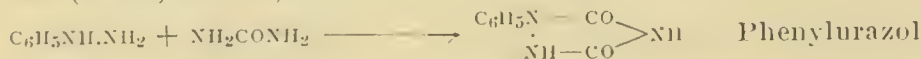
Phenylsemicarbazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNHCONH}_2$ , Schmp.  $172^\circ$ , aus Phenylhydrazinsalzen und Kaliumcyanat (A. 190, 113) oder durch Erhitzen von Phenylhydrazin mit Harnstoff oder Urethan. Beim Erhitzen geht es in Phenylurazol und Diphenylurazin über unter Bildung von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  und Benzol (B. 21, 1224). Phenylsemicarbazid setzt sich mit  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CSCl}_2$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NCCl}_2$  um zu *Oxybiazolon*-verbindungen (B. 26, 2870), wie das sym. Acetphenylhydrazin (s. d.).

Diphenylcarbazon  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH})_2\text{CO}$ , Schmp.  $151^\circ$ , wird durch Erhitzen von Urethan mit Phenylhydrazin (B. 20, 3372) erhalten.

Cyclische Ureide: *Phenylurazol* bildet sich durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid, oder von Phenylhydrazinchlorhydrat mit Harnstoff, oder von Biuret mit Phenylhydrazin.

*Diphenylurazin* entsteht beim Erhitzen von Phenylcarbaminsäureäthylester und von Phenylsemicarbazid (A. 263, 582).

*1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon*, aus Acetylurethan mit Phenylhydrazin (B. 22, R. 737).



**Phenylhydrazinderivate der Thiokohlensäure.** Versetzt man eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin mit  $\text{CS}_2$ , so entsteht phenylsulfocarbaminsaures Phenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CSSNH}_3\text{NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $96^\circ$ . Aus der Lösung der Salze der Phenylsulfocarbaminsäure scheiden Mineralsäuren die freie Säure in feinen, glänzenden Blättchen ab, die sich leicht zu dem entsprechenden Disulfid oxydiren (A. 190, 114). Behandelt man das Kaliumsalz der Phenylsulfocarbaminsäure mit  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{CS}_2$  oder Äthylenbromid, so entstehen *n-Phenylthiobiazolon*sulphydrat, *n-Phenyldithiobiazolon*sulphydrat oder *n-Phenylpentahydrodiazthin* (B. 27, 2516).

Phenylsulfosemicarbazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CSNH}_2$ , Schmp.  $200^\circ$ , entsteht aus Phenylhydrazinrhodanat bei  $160$ – $170^\circ$ . Mit Salzsäure auf  $130^\circ$  erhitzt geht das Phenylsulfosemicarbazid in *Sulfocarbizin* oder Benzodiazthin (s. d.) über (B. 27, 871).

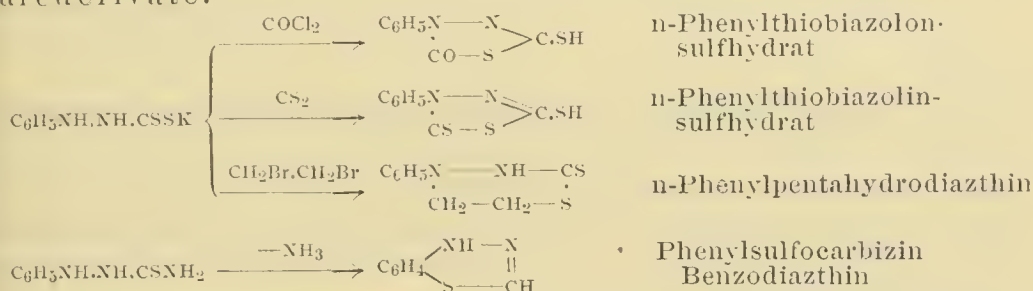


**Diphenylsulfocarbazid**  $(C_6H_5NH.NH.)_2CS$ , Schmp.  $150^0$ , bildet sich beim Erhitzen von phenylsulfocarbazinsäurem Phenylhydrazin auf  $100-110^0$ .

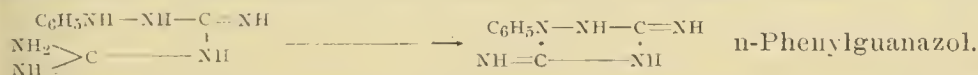
**Diphenylsulfocarbazon**  $C_6H_5N=N.CSNH.NHC_6H_5$ , blauschwarze Krystalle, entsteht bei kurz andauerndem Kochen von Diphenylsulfocarbazid mit mässig concentrirter alkoholischer Kalilauge.

**Diphenylsulfocarbodiazon**  $(C_6H_5N=N)_2CS$ , aus Diphenylsulfocarbazon durch Oxydation mit Mangansuperoxydhydrat, bildet rothe Nadelchen (A. 212, 316).

Heteroringbildungen der Phenylhydrazinthiokohlensäurederivate:



Phenylhydrazinderivate des Guanidins. Als Phenylhydrazinderivat des *Biguanids* (I, 405) ist das leicht zersetzliche **Anilbiguanid**  $C_6H_5NH.NH.C:(NH).NH.C:(NH).NH_2$  zu betrachten, welches aus Cyanamid und Phenylhydrazinchlorid in alkoholischer Lösung entsteht. Beim Erwärmen mit Cyanamid geht das Anilbiguanid in *Phenylguanazol* (s. d.) über, das sich aus *Dicyandiamid* (I, 405) mit Phenylhydrazin bildet (B. 24, R. 649):



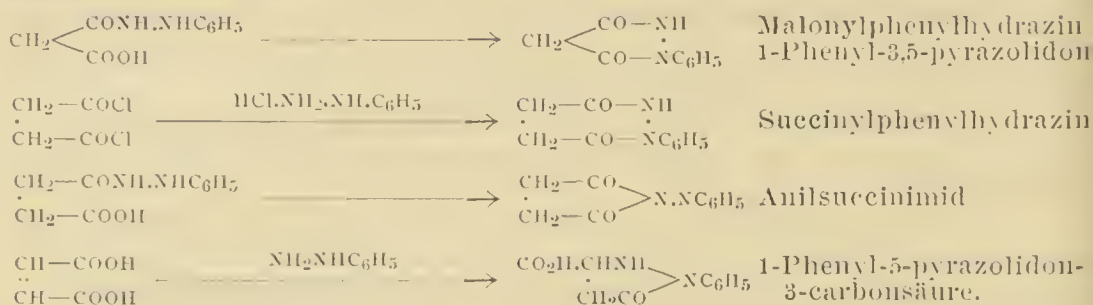
**Phenylhydrazinderivate der Dicarbonsäuren.** Der *Oxanilsäure* und dem *Oxanilid* entsprechen Oxalphenylhydrazilsäure  $C_6H_5NH.NH.CO.CO_2H$ , Schmp.  $110^0$ , (A. 236, 197) und das Oxalphenylhydrazid  $(C_6H_5NH.NH.CO)_2$ , Schmp.  $278^0$ .

Von der *Malonsäure* leiten sich die folgenden Phenylhydrazinabkömmlinge ab: Malonestersäurephenylhydrazid, Malonphenylhydrazilsäureester  $C_6H_5NH.NH.CO.CH_2.COOC_2H_5$ , Schmp.  $90^0$ , aus dem entsprechenden Malonestersäurechlorid mit Phenylhydrazin. Die Verbindung löst sich leicht in Kalilauge, und aus der Lösung fällt Salzsäure das Malonylphenylhydrazin, 1-*Phenyl-3,5-pyrazolidon* (Formel S. 116). Malonylphenylhydrazid  $(C_6H_5NH.NH.CO)_2CH_2$ , Schmp.  $187^0$ , aus Malonsäureamid und Phenylhydrazin bei  $200^0$  (B. 25, 1505).

Von der *Aethylenbernsteinsäure* sind die entsprechenden Verbindungen wie von der Malonsäure bekannt. Bernsteinphenylhydrazilsäure, Bernsteinphenylhydrazilsäureester, Schmp.  $107^0$ , Succinylphenylhydrazin (I, 441), aus Phenylhydrazinchlorhydrat und Succinylchlorid (B. 26, 2181). Succinyl-diphenylhydrazid  $(C_6H_5NH.NH.CO)_2$ , Schmp.  $209^0$  (B. 21, 2462). Dazu kommt das Anilsuccinimid (I, 441).

Phenylhydrazinderivate von Olefindicarbonsäuren und Oxydicarbonsäuren. Maleinsäureanhydrid liefert mit Phenylhydrazin das Maleinphenylhydrazid. Kocht man Maleinsäure oder Fumarsäure in Wasser gelöst mit überschüssigem Phenylhydrazin, so addirt es sich wie an Acryl- oder Crotonsäure (S. 113) und nach der Addition findet Lactambildung statt (B. 26, 117), es entsteht 1-*Phenyl-5-pyrazolidon-3-carbonsäure* (s. d.).

### Heteroringbildungen der Phenylhydrazinderivate von Dicarbonsäuren:



### Hydrazidine oder Amidrazone. Azidine oder Formazyilverbindungen.

Im Anschluss an die Phenylhydrazinderivate der Carbonsäuren sind zwei Klassen von Verbindungen abzuhandeln, die zu den Amidinen gehören. Die Hydrazidine sind Amidine, deren Imidogruppe durch die Phenylhydrazongruppe ersetzt ist, bei den Azidinen ist ausserdem die Amidogruppe durch die Azophenylgruppe vertreten:

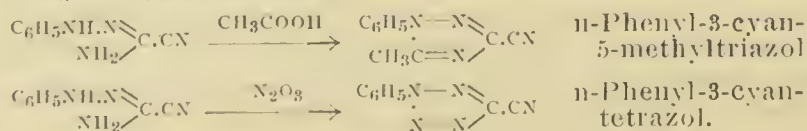


#### A. Hydrazidine oder Amidrazone. Aethenylphenylhydrazidin

$\text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ . Das Chlorhydrat dieser Base entsteht durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf salzsauren Acetimidäther (B. 17, 2002). Cyanamidrazon oder Dicyanphenylhydrazin  $\text{NC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , Schmp. 160° unter Zers., und Diamidrazon (B. 26, 2783 Ann.) oder Cyanphenylhydrazin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.N} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , Schmp. 225°, entstehen durch Einwirkung von Cyan auf Phenylhydrazin. Die Constitution des Cyanamidrazons folgt aus seiner Bildung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Flavcanwasserstoff*  $\text{NC}-\text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , die Constitution des Diamidrazons aus seiner Bildung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *Rubeanwasserstoff*  $\text{NH}_2 \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{N} \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{NH}_2 \end{array}$  (I, 430) und auf Oxal-diamidoxim  $\text{HOX} \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{C} \begin{array}{l} \text{N.OH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$  (B. 26, 2385).

Acetylamidrazon  $\text{CH}_3\text{CO.C} \begin{array}{l} \text{N.NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ , Schmp. 182°, entsteht aus dem Formazylmethylketon durch Reduction mit Schwefelammonium (B. 26, 2783).

Heteroringbildungen bei Amidrazonen. Die Amidrazone condensiren sich mit Carbonsäuren, deren Anhydriden oder Chloriden zu heterocyclischen Verbindungen der *Triazol*gruppe (s. d.). Mit salpetriger Säure gehen die Amidrazone in *Tetrazol*körper (s. d.) über. Cyanamidrazon gibt mit Essigsäureanhydrid: *n-Phenyl-3-cyan-5-methyltriazol* mit salpetriger Säure: *n-Phenyl-3-cyantetrazol*:



B. Formazyilverbindungen entstehen 1) aus Phenylhydrazonen und Diazobenzol meist in alkalischer Lösung; 2) aus Phenylhydrazin

und Phenylhydraziden, wobei sich das zunächst entstandene Hydrazonhydrazid, unter dem Einfluss von Phenylhydrazin, mit Verlust von zwei Wasserstoffatomen oxydirt; 3) aus den den Imidechloriden entsprechenden Phenylhydrazonchloriden mit Phenylhydrazin (B. 27, 320).

**Formazylwasserstoff**  $\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{N} \text{---} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \text{---} \text{N} \text{HC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp. 116°, wird aus Formazylcarbonsäure (I, 431) beim Schmelzen für sich oder beim Kochen mit alkoholischem Kali erhalten.

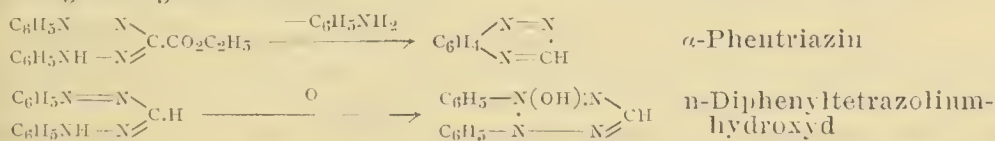
**Formazylmethylketon**  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \text{---} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \text{---} \text{N} \text{HC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp. 134°, entsteht aus Aceton, Acetessigester, Brenztraubenaldehydhydrazon und Benzolazoacetylaceton mit Diazobenzol (B. 25, 3211).

**Formazylcarbonsäure**  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \text{---} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \text{---} \text{N} \text{HC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp. 162°, wird durch Verseifen des Formazylcarbonsäureäthylesters, Schmp. 117°, erhalten, der sich bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetessigester, Oxalessigester (B. 25, 3456) oder auf Phenylhydrazonmesoxalestersäure bildet.

**Diformazyl**  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{N} \text{---} \text{N} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N} \text{---} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \text{---} \text{N} \text{HC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp. 226°, grünlich braune, diamantglänzende Blättchen, entsteht aus Lävulinsäure, aus Hydrochelidonsäure oder Acetondiessigsäure und aus Dioxyweinsäureosazon mit Diazobenzol.

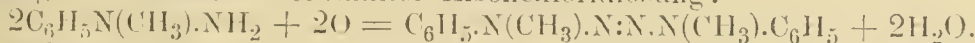
**Formazylazobenzol**, **Phenylazoformazyl**  $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{N}=\text{N})_2 \text{C}=\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 162°, aus Formazylcarbonsäure oder Glyoxylsäurephenylhydrazon und Diazobenzolchlorid in alkalischer Lösung (B. 25, 3457).

**Heteroringbildungen bei Formazylverbindungen.** Durch Einwirkung starker Mineralsäuren bilden die Formazylverbindungen unter Abspaltung von Anilin *Phentriazin*derivate: Formazylcarbonsäureester gibt *α-Phentriazin* (s. d.). Durch Oxydation geben die Formazylverbindungen Tetrazoliumverbindungen: aus Formazylwasserstoff wird *n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd* erhalten:



**15. Phenylnitrosohydrazin**  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{N} \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{NHNHNO}$ , gelbbraune krystallinische Flocken, die leicht in Diazobenzolimid (S. 96) übergehen (A. 190, 89).

**16a. Tetrazone**, die sich von dem hypothetischen Stickstoffwasserstoff  $\text{NH}_2 \text{---} \text{N}=\text{N} \text{---} \text{NH}_2$  ableiten, entstehen aus den asym. Alkylphenyl- oder Diphenylhydrazinen durch Oxydation mit  $\text{HgO}$  in alkoh. oder ätherischer Lösung, oder mittelst verdünnter Eisenchloridlösung:



Es sind feste Körper, die beim Schmelzen oder Kochen mit verdünnten Säuren Zersetzung erleiden. **Dimethyldiphenyltetrazon**  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , schmilzt bei 133°. **Diäthyldiphenyltetrazon** schmilzt bei 108° (A. 252, 281). **Tetraphenyltetrazon**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{N} \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus *α*-Diphenylhydrazin, schmilzt bei 123° und wird durch conc. Säuren blau gefärbt. Die Tetrazone erinnern an die Osotetrazone (I, 322).

**16b. Hydrotetrazone**, die sich vom hypothetischen Stickstoffwasserstoff  $\text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$  ableiten, wurden durch Oxydation von Aldehydphenylhydrazonen erhalten (B. 26, R. 55; 27, 2920), z. B. aus Benzalphenylhydrazon die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \text{---} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \text{---} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ .



**17. Buzylen- oder Diazohydrazoverbindungen.** In dem Hippurylphenylbuzylen  $C_6H_5N=N-NH-NHCO.CH_2NHCOC_6H_5$ , Schmp.  $84^0$ , liegt ein Hippursäure-Abkömmling des noch unbekannten Stickstoffwasserstoffs: *Buzylen*  $NH=N-NH-NH_2$  vor (B. 26, 1268). Es entsteht aus Hippurylhydrazin und Diazobenzolsulfat.

#### 4. Aromatische Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Wismuth-, Bor-, Silicium- und Zinnverbindungen.

An die aromatischen Stickstoffverbindungen reihen sich die Phenylverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuths, Bors und Siliciums und Zinns. Zur Gewinnung derartiger Körper dienen in erster Linie die Chloride der genannten Elemente, die sich 1) mit Benzol in der Glühhitze unter Abspaltung von Salzsäure, 2) mit Benzol und Aluminiumchlorid, 3) mit Quecksilberdiphenyl, 4) mit Natrium und Chlorbenzol oder Brombenzol umsetzen. Sie entstehen 5) aus Legirungen der Elemente mit Alkalimetallen und Halogenbenzolen.

**Phenylphosphorverbindungen.** Die experimentellen Schwierigkeiten zu überwinden, die sich der Vereinigung des Phenylrestes mit Phosphor entgegenstellten, gelang Michaelis 1876 durch Darstellung des Phosphenylchlorides, des Ausgangsmaterials zur Gewinnung der Phosphenylverbindungen (A. 181, 265). Einige Phosphenylverbindungen entsprechen in der Zusammensetzung bekannten aromatischen stickstoffhaltigen Substanzen, woran die Namen der betreffenden Phosphenylverbindungen erinnern:

Anilin	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5PH_2$	Phenylphosphin
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	$C_6H_5PO_2$	Phosphinobenzol
Azobenzol	$C_6H_5N:NC_6H_5$	$C_6H_5P:PC_6H_5$	Phosphobenzol.

**Phenylphosphin**, *Phosphanilin*  $C_6H_5PH_2$ , Sdep.  $160^0$ , entsteht aus Phosphenylchlorid durch Behandeln mit Jodwasserstoff und dann mit Alkohol. Es ist eine widerlich riechende Flüssigkeit. An der Luft oxydirt sich Phenylphosphin zu Phosphenyloxyd  $C_6H_5PH_2O$ , eine in Wasser lösliche krystallinische Masse. Mit HJ vereinigt sich Phenylphosphin zu Phenylphosphoniumjodid  $C_6H_5PH_3J$ , aus welchem durch Wasser wieder Phenylphosphin abgeschieden wird.

**Phosphenylchlorid**  $C_6H_5PCl_2$ , Sdep.  $225^0$  (corr.), spec. Gew. 1.319 (29<sup>0</sup>), bildet eine stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit. Es entsteht 1) beim Durchleiten von  $C_6H_6$  und  $PCl_3$  durch rothglühende Röhren (A. 181, 280); beim Erhitzen 2) von Quecksilberdiphenyl mit  $PCl_3$ , 3) von Benzol mit  $PCl_3$  und Aluminiumchlorid. Mit Hilfe der letzteren Reaction wurde der Chlorphosphinrest auch in *Dimethylanilin* (B. 21, 1497) und in *Phenolalkyläther* eingeführt (B. 27, 2559). Das Phosphenylchlorid verbindet sich mit Chlor, Sauerstoff und Schwefel zu Phosphenyltetrachlorid  $C_6H_5PCl_4$ , Schmp.  $73^0$ , Phosphenyloxychlorid  $C_6H_5PCl_2O$ , Sdep.  $258^0$  und Phosphenylsulfochlorid, Sdep.  $205^0$  (130 mm). Das Phosphenylchlorid geht mit Wasser in phosphenylige Säure  $C_6H_5PHO.OH$ , Schmp.  $70^0$ , das Phosphenyltetrachlorid in Phosphenylsäure  $C_6H_5PO(OH)_2$ , Schmp.  $150^0$ , über.

**Phosphinobenzol**  $C_6H_5PO_2$ , Schmp.  $100^0$ , aus Phosphenyloxychlorid und phosphenylicher Säure (B. 25, 1747), **Phosphobenzol**  $C_6H_5P:PC_6H_5$ , Schmp.  $150^0$ , aus Phosphenylchlorid und Phenylphosphin (B. 10, 812).

**Diphenylphosphinchlorid**  $(C_6H_5)_2PCl$ , Sdep.  $320^0$ , aus Phosphenylchlorid allein bei  $280^0$ , mit Quecksilberdiphenyl bei  $220^0$  (B. 21, 1505). Es liefert

mit Phenol: Phenoxyldiphenylphosphin  $(C_6H_5)_2POC_6H_5$ , Sdep.  $265-270^0$  (62 mm) (B. 18, 2118), mit verd. Natronlauge: Diphenylphosphin  $(C_6H_5)_2PH$ , Sdep.  $280^0$  und Diphenylphosphinsäure  $(C_6H_5)_2POOH$ , Schmp.  $190^0$  (B. 15, 801).

Triphenylphosphin  $(C_6H_5)_3P$ , Schmp.  $75^0$ , Sdep. gegen  $360^0$ , entsteht aus Brombenzol und Phosphenylchlorid oder Phosphortrichlorid mit Natrium (B. 18, R. 562). Es verbindet sich mit Brom zu Triphenylphosphinbromid  $(C_6H_5)_3PBr_2$ , das mit Natronlauge gekocht in Triphenylphosphindihydroxyd  $(C_6H_5)_3P(OH)_2$  verwandelt wird; letzteres geht bei  $100^0$  in das Triphenylphosphinoxyd  $(C_6H_5)_3PO$ , Schmp.  $143^0$ , Sdep. üb.  $360^0$  über.

Das Triphenylphosphinoxyd  $(C_6H_5)_3PO$  ist isomer mit Phenoxyldiphenylphosphin  $(C_6H_5)_2POC_6H_5$ , beide Verbindungen liefern bei der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck (I, 15) auf die einfachen Molekularformeln stimmende Werthe. In dem Triphenylphosphinoxyd ist daher der Phosphor fünfwerthig, in dem Phenoxyldiphenylphosphin dreiwertig (Michaelis und La Coste, B. 18, 2118).

**Phenylarsenverbindungen.** Durch ähnliche Reactionen, wie sie zur Gewinnung der Phenylsubstitutionsproducte des Phosphorchlorürs angewendet wurden, hat man: Phenylarsenchlorür  $C_6H_5AsCl_2$ , Diphenylarsenchlorür  $(C_6H_5)_2AsCl$ , Triphenylarsin  $(C_6H_5)_3As$ , Arsenobenzol  $C_6H_5As:AsC_6H_5$  dargestellt (A. 201, 191; 207, 195; 270, 139; B. 19, 1031; 25, 1521; 27, 263).

Triphenylstibin  $(C_6H_5)_3Sb$ , Schmp.  $48^0$ , entsteht durch Eintragen von Natrium in eine Lösung von 40 g Chlorbenzol und 40 g Antimonchlorür in Benzol (A. 233, 43).

Wismuthtriphenyl  $(C_6H_5)_3Bi$ , Schmp.  $78^0$ , aus Wismuthnatrium und Brombenzol (A. 251, 324).

**Phenylborverbindungen.** Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Borchlorid entsteht Phenylborchlorid  $C_6H_5BCl_2$ , Schmp.  $0^0$ , Sdep.  $175^0$  und Diphenylborchlorid  $(C_6H_5)_2BCl$ , Sdep.  $271^0$  (B. 27, 244).

**Phenylsiliciumverbindungen.** Durch Erhitzen von Siliciumchlorid mit Quecksilberdiphenyl auf  $300^0$  entsteht Phenylsiliciumchlorid  $C_6H_5SiCl_3$ , Sdep.  $197^0$  (Ladenburg, A. 173, 151). Mit Wasser liefert es die Silicobenzoësäure  $C_6H_5SiOOH$ , Schmp.  $92^0$ , mit Alkohol den Orthosilicobenzoësäureester  $C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ , Sdep.  $137^0$ . Siliciumphenyltriaethyl  $C_6H_5Si(C_2H_5)_3$ , flüssig, Sdep.  $230^0$ , entsteht durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Phenylsiliciumchlorid.

Siliciumtetraphenyl  $(C_6H_5)_4Si$ , Schmp.  $228^0$ , Sdep. über  $300^0$ , wird durch Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Siliciumchlorid und Chlorbenzol erhalten (B. 19, 1012).

**Phenylzinnverbindungen.** Behandelt man Zinnchlorid mit Quecksilberdiphenyl, so entsteht Zinndiphenylchlorid  $(C_6H_5)_2SnCl_2$ , Schmp.  $42^0$  (A. 194, 145).

Zinntetraphenyl  $(C_6H_5)_4Sn$ , Schmp.  $226^0$ , Sdep. über  $420^0$ , aus Zinnnatrium und Brombenzol (B. 22, 2917).

## 5. Phenylmetallverbindungen (I, 180).

Man hat die Phenylgruppe mit Magnesium, Quecksilber und Blei vereinigt.

**Magnesiumdiphenyl**  $(C_6H_5)_2Mg$ , ein leichtes, weisslich gelbes Pulver, leicht löslich in einer Mischung von Benzol und Aether. Es entsteht beim Erhitzen von Quecksilberdiphenyl mit Magnesiumpulver und etwas Essigester auf  $180-185^0$  (A. 282, 320).

**Quecksilberdiphenyl**  $(C_6H_5)_2Hg$ , Schmp.  $120^0$ , entsteht durch Behandeln einer Lösung von Brombenzol in Benzol mit flüssigem Natriumamalgam (Otto und Dreher, A. **154**, 93); Zusatz von Essigäther erleichtert die Reaction. Es krystallisirt in farblosen, rhombischen Prismen und ist sublimirbar. Am Licht färbt es sich gelb. Es löst sich leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether und Alkohol, in Wasser ist es unlöslich. Beim Destilliren zersetzt es sich grösstentheils in Diphenyl, Benzol und Quecksilber. Durch Säuren wird es unter Bildung von Benzol und Quecksilbersalzen zersetzt. Durch Einwirkung der Halogene entstehen Haloïdverbindungen, wie Quecksilberphenylchlorid  $C_6H_5HgCl$ , Schmp.  $250^0$ , Quecksilberphenylbromid  $C_6H_5HgBr$ , Schmp.  $275^0$ , Quecksilberphenyljodid  $C_6H_5HgJ$ , Schmp.  $265^0$ . Quecksilberphenyloxydhydrat  $C_6H_5HgOH$  entsteht aus dem Chlorid mit Silberoxyd und Alkohol (J. pr. Ch. [2] **1**, 186).

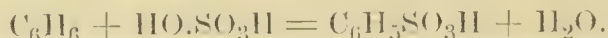
Quecksilberdialphyle: A. **173**, 162; B. **14**, 2112; **17**, 2374; **20**, 1719; **22**, 1220 u. a. m.

**Bleitetraphenyl**  $(C_6H_5)_4Pb$ , Schmp.  $224^0$ , aus Brombenzol, Bleinatrium und Essigester (B. **20**, 3331).

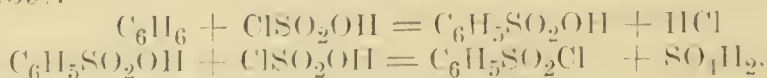
## 6. Sulfosäuren.

Die leichte Bildung von Sulfosäuren zeichnet die aromatischen Kohlenwasserstoffe vor den aliphatischen Verbindungen in ähnlichem Maasse aus, wie die leichte Bildung von Nitroverbindungen. Man nennt das Einführen von Sulfogruppen an Stelle aromatischer Wasserstoffatome das „*Sulfuriren*“ oder „*Sulfiren*“ einer Verbindung.

Bildungsweisen. 1) Die Sulfosäuren der Benzolkohlenwasserstoffe, wie auch anderer Benzolderivate, entstehen sehr leicht beim Mengen oder Erwärmen derselben mit conc. oder rauchender Schwefelsäure. Es gelingt auf diese Weise drei Sulfogruppen mit einem Benzolkern zu verbinden:



2) Durch Einwirkung von überschüssiger Chlorsulfonsäure  $ClSO_2OH$ , wobei unter guter Kühlung hauptsächlich Sulfosäurechloride entstehen (B. **12**, 1848; **18**, 2172). Die Reaction verläuft alsdann in folgender Art (B. **22**, R. 739):



Als Nebenproducte entstehen Sulfone (S. 126).

3) Aus Diazoamidoverbindungen durch Kochen mit schwefliger Säure (S. 96).

4) Durch Oxydation von Thiophenolen (S. 144), eine Reaction, die beweist, dass das Schwefelatom der Sulfogruppe mit dem aromatischen Kern verbunden ist (vgl. Mercaptane I, 148).

5) Durch Oxydation von Sulfinsäuren (S. 125).

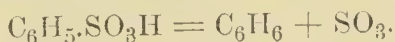
Eigenschaften und Umwandlungen. Viele aromatische Sulfosäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schwierig. Man kann sie dann in Form ihrer Natriumsalze aus wässriger Lösung mit Kochsalz ausscheiden: *Aussalzen* (B. **28**, 91).



Die Leichtlöslichkeit der Sulfosäuren im Verein mit der Leichtigkeit ihrer Bildung findet eine technisch wichtige Verwendung zur Umwandlung in Wasser unlöslicher aromatischer Farbstoffe in ihre in Wasser löslichen Sulfosäuren.

1) Aus den Alkalisalzen erhält man mit  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PCl}_5$  aus den Säuren mit  $\text{PCl}_5$  die Chloride, aus diesen die Amide, Ester u. s. w., wie bei den Alkylsulfosäuren (I, 152). Die Ester der Sulfosäuren setzen sich mit Alkohol bei  $140\text{--}150^\circ$  unter Aetherbildung um (I, 137). Die gut krystallisirenden, beständigen Sulfosäureamide werden häufig bereitet, um eine Sulfosäure zu kennzeichnen.

2) Die freien Säuren bilden bei der trockenen Destillation Kohlenwasserstoffe, neben Sulfonen:

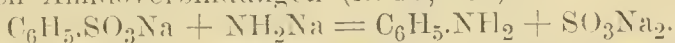


Leichter und glatter findet die Spaltung statt beim Erhitzen mit conc.  $\text{HCl}$ -Säure auf  $150\text{--}180^\circ$ ; oder man destillirt das Ammoniumsalz der Sulfosäure oder ein Gemenge des Bleisalzes mit Chlorammonium (B. 16, 1468). Am einfachsten wird die Spaltung durch Leiten von überhitztem Wasserdampf in die trockene Sulfosäure oder deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure (S. 35) bewirkt (B. 19, 92).

3) In den Sulfochloriden kann man durch  $\text{PCl}_5$  die  $\text{SO}_2\text{Cl}$ -Gruppe durch Chlor ersetzen. Auch durch freies Chlor und Brom ist bei einigen Sulfosäuren die Sulfogruppe durch Cl oder Br verdrängt worden (B. 16, 617).

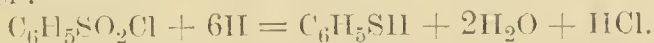
4) Bei der Behandlung mancher Sulfosäuren mit conc. Salpetersäure ist die Sulfogruppe durch die Nitrogruppe ersetzt worden.

5) Durch Einwirkung von Natriumamid  $\text{NH}_2\text{Na}$  auf benzolsulfosaure Salze entstehen Amidverbindungen (B. 19, 903):



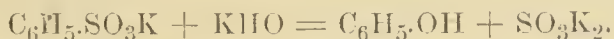
6) Die Sulfosäuren der Alkylbenzole, öfter in Form ihrer Sulfamide angewendet, liefern bei der Oxydation Sulfocarbonsäuren. Technisch wichtig ist die Oxydation von o-Toluolsulfamid zu dem *Sulfid* der o-Sulfo-benzoësäure (s. d.), genannt Saccharin.

7) Die Chloride der aromatischen Sulfosäuren gehen bei Reduction in Thiophenole über:

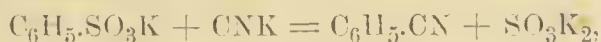


Wie die Oxydation der Thiophenole zu Sulfosäuren beweist auch diese Reaction, dass in den Sulfosäuren der Schwefel mit dem Benzolkern unmittelbar verbunden ist.

8) Durch Kochen mit Alkalien werden die Sulfosäuren nicht zersetzt. Beim Schmelzen mit Alkalien bilden sie Phenole, eine Reaction, die zur technischen Gewinnung des Resorcins (S. 148) und anderer Phenole dient:



9) Bei der Destillation mit Cyankalium (oder trockenem gelbem Blutlaugensalz) entstehen Nitrile:



die sich zu den Carbonsäuren verseifen lassen. Diese Reaction dient zur Synthese von aromatischen Carbonsäuren aus Kohlenwasserstoffen.

10) Durch Verschmelzen mit Natriumformiat erhält man aus den sulfonsauren Alkalisalzen ebenfalls carbonsaure Salze.

**Monosulfosäuren.** **Benzolsulfosäure**, [*Benzensulfosäure*]  $C_6H_5SO_3H$ , Schmp.  $50^0$ , krystallisirt aus Wasser, in dem sie sich ungemein leicht löst, in wasserhaltigen Tafeln. **Baryumsalz**  $[C_6H_5SO_3]_2Ba + H_2O$  bildet perlmutterglänzende Blättchen und ist in Alkohol schwer löslich. **Chlorid**  $C_6H_5SO_2Cl$ , Schmp.  $14,5^0$ , Sdep.  $116^0$  (B. 25, 2257), sp. Gew. 1,378 ( $23^0$ ). Beim Kochen mit Wasser wird es allmählich in die Säure übergeführt. **Aethylester**, Sdep.  $156^0$  (15 mm), aus dem Chlorid mit Aethylalkohol, zersetzt sich mit Aethylalkohol auf  $150^0$  erhitzt in Benzolsulfosäure und Aethyläther (I, 137). **Benzolsulfamid**  $C_6H_5SO_2NH_2$ , Schmp.  $150^0$ . **Benzolsulfonitramid**  $C_6H_5SO_2NHNO_2$ , farblose Tafeln, leicht löslich auch in Wasser, zersetzt sich bei  $100^0$  in Benzolsulfosäure und Stickoxydul, entsteht aus Benzolsulfamid mit Salpeterschwefelsäure (vgl. I, 169, 170). Sein **Kaliumsalz**  $C_6H_5SO_2NK.NO_2$  schmilzt bei  $275^0$  und geht mit Eisessig und Zinkstaub reducirt in Benzolsulfonhydrazid  $C_6H_5SO_2NHNH_2$  über. Mit salpetriger Säure liefert das Sulfamid **Dibenzolsulfonhydroxylamin**  $(C_6H_5SO_2)_2NOH$ , mit Diazobenzolchlorid **Benzolsulfodiazobenzolamid**  $C_6H_5SO_2NH-N=N.C_6H_5$ , Schmp. bei  $101^0$  unter Zersetzung (B. 27, 598).

**Toluolsulfosäuren.** Beim Sulfuriren von Toluol entstehen hauptsächlich o- und p-Säure. Die o-Toluolsulfosäure kann man aus p-Tolylhydrazin-o-sulfosäure frei von p-Säure erhalten. Die m-Sulfosäure wird aus p-Toluidin-m-sulfosäure gewonnen. o-Toluolsulfchlorid, flüssig. o-Toluolsulfamid, Schmp.  $155^0$  (s. o-Sulfobenzoësäure). m-Toluolsulfosäure  $CH_3[1]C_6H_4[3]SO_3H + H_2O$ , Chlorid flüssig, Amid Schmp.  $107^0$ . p-Toluolsulfosäure  $CH_3[1]C_6H_4[4]SO_3H + 4H_2O$ , Schmp.  $92^0$ , Chlorid Schmp.  $69^0$ , Sdep.  $145^0$  (15 mm), Bromid Schmp.  $96^0$ , Jodid Schmp.  $84^0$ , Amid Schmp.  $137^0$ .

**Xylolsulfosäuren.** 1,2-Xylol-4-sulfosäure, Chlorid Schmp.  $51^0$ , Amid Schmp.  $144^0$ , 1,3-Xylol-4-sulfosäure, Chlorid Schmp.  $34^0$ , Amid  $137^0$ . 1,3-Xylol-2-sulfosäure, Amid Schmp.  $95^0$ . 1,4-Xylol-3-sulfosäure, Chlorid Schmp.  $25^0$ , Amid Schmp.  $247^0$ , entstehen aus den Xylenen beim Sulfuriren.

[1,2,4]-Pseudocumol-5-sulfosäure  $(CH_3)_3C_6H_2SO_3H + 2H_2O$ , Schmp.  $111^0$ , Chlorid Schmp.  $61^0$ , Amid Schmp.  $181^0$ . **Mesitylensulfosäure**  $C_9H_{12}SO_3 + 2H_2O$ , Schmp.  $77^0$ , Chlorid Schmp.  $57^0$ , Amid Schmp.  $141^0$ .

**Polysulfosäuren.** **Benzoldisulfosäuren**  $C_6H_4(SO_3H)_2$ . Beim Erhitzen von Benzol mit rauchender Schwefelsäure auf  $200^0$  entstehen vorherrschend Meta- und daneben Parabenzoldisulfosäure. Durch längeres Erhitzen geht die Metasäure in die Parasäure über (B. 9, 550). Die Metadisulfosäure entsteht auch aus Disulfanilsäure (S. 123) mittelst der Diazoverbindung.

Die Orthobenzoldisulfosäure ist aus Metaamidobenzolsulfosäure durch weitere Sulfurirung und Ersetzung der  $NH_2$ -Gruppe durch Wasserstoff erhalten worden:

	Ortho	Meta	Para
$C_6H_4(SO_2Cl)_2$	Schmp. $105^0$	Schmp. $63^0$	Schmp. $132^0$
$C_6H_4(SO_2.NH_2)_2$	" $233^0$	" $228^0$	" $288^0$

Durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz bilden die Disulfosäuren die entsprechenden *Dicyanide*  $C_6H_4(CN)_2$ , die Nitrile der drei Phtalsäuren. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sowohl die Meta- als auch

die Parasäure *Resorcin* (Metadioxybenzol, S. 148); bei niedrigerer Temperatur entsteht aus beiden zuerst Metaphenolsulfosäure  $C_6H_4(OH).SO_3H$ .

[1,3,6]-Benzoltrisulfosäure  $C_6H_3(SO_3H)_3 \cdot 3H_2O$  entsteht leicht durch Erhitzen von m-Benzoldisulfosäurem Kalium mit gew. Schwefelsäure (B. 21, R. 49). Ihr Chlorid schmilzt bei  $184^\circ$ , ihr Amid bei  $306^\circ$ . Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht aus der Säure *Phloroglucin*  $C_6H_3(OH)_3$  (S. 153); beim Erhitzen mit Cyankalium entsteht das Nitril, das durch Verseifen *Trimesinsäure*  $C_6H_3(CO_2H)_3$  bildet.

**Tolnoldisulfosäuren.** Alle sechs möglichen Isomeren sind bekannt (B. 20, 350). **Xyloldisulfosäuren** (B. 25, R. 790).

**Chlor-, Brom-, Jod-, Jodoso-, Nitro-, Nitroso-, Amidobenzolsulfosäuren.** Die Chlor-, Brom- und Jod-benzolsulfosäuren werden aus den drei Amidobenzolsulfosäuren mit Hülfe der Diazoreactionen dargestellt (B. 28, 90). Beim Sulfuriren von Chlor- und Brombenzol entstehen hauptsächlich die p-Verbindungen. Beim Nitriren von Benzolsulfosäure und beim Sulfuriren von Nitrobenzol entstehen die drei isomeren Nitrobenzolsulfosäuren, vorwiegend die m-Verbindungen (A. 177, 60).

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Schmelzpunkte der Chloride und Amide der Säuren:

	Ortho		Meta		Para	
	Chlorid	Amid	Chlorid	Amid	Chlorid	Amid
Chlorsulfo-	$28^\circ$	$188^\circ$	Oel	$148^\circ$	$53^\circ$	$143^\circ$
Bromsulfo-	$51^\circ$	$186^\circ$	Oel	$154^\circ$	$75^\circ$	$166^\circ$
Jodsulfo-	$51^\circ$	$170^\circ$	$23^\circ$	$152^\circ$	$84^\circ$	$183^\circ$
Nitrosulfo-	$67^\circ$	$186^\circ$	$60^\circ$	$161^\circ$	Oel	$131^\circ$

Aus dem o-Jodidchloridbenzolsulfchlorid  $JCl_2[2]C_6H_4[1]SO_2Cl$ , Schmp.  $60^\circ$ , wurde mit Natronlauge die Jodosobenzolsulfosäure erhalten (B. 28, 95).

Die durch Einwirkung von HJ-Säure auf die Nitrobenzolsulfchloride  $C_6H_4(NO_2)SO_2Cl$  entstehenden, früher als *Sulfimidobenzole*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ SO_2 \end{smallmatrix}$  aufgefassten Verbindungen, stellen *Nitrodiphenyldisulfide*  $(C_6H_4.NO_2)_2S_2$  dar (B. 21, 1099). m-Nitrosobenzolsulfosäure (B. 25, 75).

**Amidobenzolsulfosäuren.** Die drei Amidobenzolsulfosäuren entstehen durch Reduction der drei Nitrobenzolsulfosäuren. Beim Sulfuriren von Anilin bei  $180^\circ$  mit rauchender Schwefelsäure (8–10 pet.  $SO_3$ ) wird hauptsächlich die p-Verbindung erhalten, die farbstofftechnisch wichtige Sulfanilsäure, die Gerhardt 1845 entdeckte. Die zweite Sulfogruppe tritt in o-Stellung unter Bildung von 1-Anilin-2,1-disulfosäure oder Disulfanilsäure; eine Trisulfosäure wird nicht gebildet (B. 23, 2143). Wie das *Glycocoll* (I, 147) und das *Taurin* (I, 300) können auch die Amidobenzolsulfosäuren als cyclische

Ammoniumsalze aufgefasst werden:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} SO_2O \\ NH_3 \end{smallmatrix}$ .



Alle drei Amidobenzolsulfosäuren sind in kaltem Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Aether aber unlöslich. *Orthosäure* krystallisirt entweder wasserfrei in Rhomboëdern oder mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in vierseitigen Prismen, die nicht verwittern. Die *Metasäure*, auch Metanilsäure genannt, ebenfalls für die Farbstofftechnik von Bedeutung, krystallisirt in feinen Nadeln, oder mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in verwitternden Prismen. Die Sulfanilsäure krystallisirt mit  $\text{H}_2\text{O}$  in rhombischen Tafeln, die an der Luft verwittern, sie löst sich in 112 Th. Wasser von  $15^\circ$  (B. 14, 1933). Bei der Oxydation mit  $\text{MnO}_2$  und Schwefelsäure oder mit Chromsäure entsteht Chinon. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie Anilin und nicht Amidophenol.

Die Natriumsalze der Amidobenzolsulfosäuren bilden mit Essigsäureanhydrid Acetylderivate (B. 17, 708), während die freien Säuren dazu nicht im Stande sind. Diese Thatsache befürwortet die Ammoniumsalzformel für die freien Säuren.

**Diazobenzolsulfosäureanhydride, cyclische Diazide.** Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die 3 Amidobenzolsulfosäuren entstehen die Anhydride der Diazobenzolsulfosäuren:



Die wasserhaltigen Sulfosäuren sind nicht bekannt, sondern gehen sogleich in ihre Anhydride über. Es ist bemerkenswerth, dass, während sonst von den Benzolbiderivaten fast nur die Orthoverbindungen innere Anhydride geben, alle drei *isomeren Diazosulfosäuren zur Anhydridbildung befähigt* sind. Sie zeigen die Reactionen der Diazosalze. Das Diazid der Sulfanilsäure, *p-Diazobenzolsulfosäure* bildet weisse, schwer lösliche Nadeln. Es liefert beim Erhitzen mit Alkohol *Benzolsulfosäure*; mit Wasser *p-Phenolsulfosäure*, mit Kaliumsulfid das Dikaliumsalz der *p-Thiophenolsulfosäure*.

**Amidoazobenzolsulfosäuren.** Die Diazide der Sulfanilsäure und der Metanilsäure dienen zur Darstellung sulfurirter Azofarbstoffe: Die erste Gruppe dieser grossen Farbstoffklasse wurde früher (S. 99) bereits besprochen, es sind die Amidoazoverbindungen, die in Wasser schwer oder unlöslich sind. Führt man in die Amidoazoverbindungen Sulfogruppen ein, so wächst mit der Zahl der Sulfogruppen im Allgemeinen die Löslichkeit. Die Alkalisalze der Amidoazobenzolsulfosäuren bilden in Wasser lösliche Farbstoffe. Anderen Gruppen der Azofarbstoffe werden wir bei den Phenolen begegnen: *Oxyazoverbindungen*. Besonders wichtig sind die *Naphtalin-azoverbindungen* und die sog. *Benzidin*farbstoffe, in denen der Diphenylrest enthalten ist.

Man bezeichnet die Azofarbstoffe meist mit willkürlichen Namen, unter Beifügung der Buchstaben G oder Y (gelb, yellow), O (orange) und R (roth), deren Anzahl annähernd die Intensität der Färbung ausdrückt. Sie färben Wolle und Seide direct, Baumwolle aber meist nur mittelst Beizen seifenecht (S. 100).

**Bildungsweisen.** 1) Man sulfurirt Amidoazoverbindungen. 2) Man combinirt Diazide von Sulfosäuren mit Basen.

Bei der Sulfurirung des Amidoazobenzols entsteht ein Gemenge von Amidoazobenzolmono- und -disulfosäure, das im Handel als „*Säuregelb*“ oder „*Echtgelb*“ bezeichnet wird:  $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_4[1']\text{NH}_2$  und  $\text{SO}_3\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_3[4']\text{NH}_2[3']\text{SO}_3\text{H}$  (B. 22, 847). Als Amidoverbin-

dungen sind die Sulfosäuren selbst wieder der Diazotirung und Combination fähig, wodurch einige werthvolle Disazofarbstoffe erhalten wurden (vgl. *Biebricher Scharlach*.)

Durch Combination des Diazids der Sulfanilsäure mit Dimethylanilin, Diphenylamin, und des Diazids der Metanilsäure mit Diphenylamin wurden die folgenden Azofarbstoffe erhalten:

[4']-Dimethylamidoazobenzol-[4]-sulfosäure  $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . Schmp.  $115^\circ$ , goldgelbe Blättchen (B. **10**, 528; **17**, 1490). Ihr Natronsalz führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin D*, *Orange III* und *Helianthin*. Dasselbe dient als empfindlicher Indicator in der Alkalimetrie; durch Mineralsäuren wird die alkalische gelbe Lösung in rosa übergeführt, wobei  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  und Essigsäure in der Kälte nicht einwirken (Ch. Z. **6**, 1249; B. **18**, 3290). Durch Reduction zerfällt das Helianthin in Sulfanilsäure und p-Amidodimethylanilin (S. 81).

[4']-Phenylamido-azobenzol-[4]-sulfosäure  $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[1']\text{C}_6\text{H}_4[4']\text{NHC}_6\text{H}_5$ . Ihr Natronsalz erzeugt auf Wolle und Seide ein schönes Orange und führt als Farbstoff die Namen *Tropaeolin OO*, *Orange IV*. Verwendung in der Alkalimetrie s. B. **16**, 1989. Durch Reduction zerfällt es in Sulfanilsäure und p-Amidodiphenylamin (S. 81).

[1']-Phenylamido-azobenzol-[3]-sulfosäure entsteht aus Metanilsäure und führt den Namen *Metanilgelb*.

**Phenylhydrazinsulfosäuren** entstehen durch Reduction von Diazobenzolsulfosäuren mit Natriumsulfid oder Zinnchlorür (B. **22**, R. 216) und durch directe Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Phenylhydrazine (B. **18**, 3172). Phenylhydrazin-p-sulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_2\text{H}_3)\text{SO}_3\text{H}$  bildet in Wasser schwer lösliche Krystalle und dient zur Darstellung von *Tartrazin* (I, 508),

dem wahrscheinlich folgende Constitution zukommt:

$$\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{Na} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{---} \text{CO} \\ \text{N} \text{---} \text{NC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \end{array} \end{array}$$

Hydrazobenzol-m-disulfosäure  $\text{SO}_3\text{H}[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NH-NH}[1]\text{C}_6\text{H}_4[3']\text{SO}_3\text{H}$  ist durch Reduction von m-Nitrobenzolsulfosäure erhalten worden und wird durch Salzsäure in Benzydindisulfosäure umgewandelt (B. **21**, R. 323; **23**, 1053).

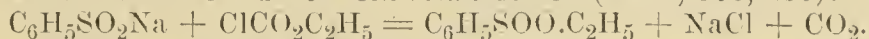
**Sulfinsäuren** (vgl. I, 154, 155). Bildungsweisen: 1) Durch Einwirkung von Zinkstaub auf die ätherische Lösung der Sulfosäurechloride; 2) aus Sulfosäurechloriden und Thiophenolsalzen:



3) aus  $\text{SO}_2$  und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **20**, 195); 4) aus Sulfonen mit Natrium (B. **26**, 2813).

Verhalten. Die Sulfinsäuren sind wenig beständig und zerfallen beim Erhitzen mit Wasser in Sulfosäure und die sog. Disulfoxyde (S. 126). An der Luft und durch Oxydationsmittel, namentlich  $\text{BaO}_2$ , werden sie zu Sulfosäuren oxydirt. Mit Schwefel verbinden sich ihre Salze zu thio-sulfosauren Salzen. Beim Schmelzen mit Alkalien zerfallen sie in Benzole und Alkalisulfite. Mit Chinon verbindet sich Benzolsulfosäure zu as-p-Dioxydiphenylsulfon  $(\text{HO})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5$  (B. **27**, 3259).

Ihre Alkalisalze bilden mit Jodalkylen gemischte Sulfone, mit Chlorkohlensäureestern die wahren Sulfinsäureester (B. **26**, 308, 430):



Benzolsulfinsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO} \cdot \text{OH}$ , Schmp.  $83^\circ$ . Zinksalz  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Aethylester, sp. Gew. 1,141 ( $20^\circ$ ) zersetzt sich beim Erhitzen.



**Benzolthiosulfosäure** entsteht aus Benzolsulfochlorid mit Schwefelalkalien und aus benzolsulfinsäuren Salzen mit Schwefel (B. 25, 1477).

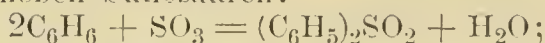
**Disulfoxyde** oder **Ester der Thiosulfosäuren**. Alkylester und Alkylenester der Benzolthiosulfosäure entstehen aus dem Kaliumsalz mit den entsprechenden Bromiden (B. 25, 1477).

Die Phenyläther werden erhalten 1) bei der Oxydation von Thiophenolen mit Salpetersäure, 2) beim Erhitzen von Sulfinsäuren mit Wasser auf 130°. Benzoldisulfoxyd  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot SC_6H_5$ , Schmp. 45°, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löst es sich leicht (B. 20, 2090).

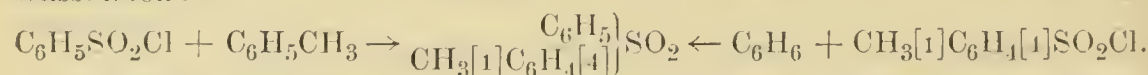
**Sulfobenzolsulfid**  $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2S$ , Schmp. 133°, und **Sulfobenzol-disulfid**  $(C_6H_5 \cdot SO_2)_2S_2$ , Schmp. 76°, entstehen durch Einwirkung von Jod und von Chlor auf benzolthiosulfosaures Kalium (B. 24, 1141).

**Diphenylsulfoxyd**, *Thionylbenzol*  $(C_6H_5)_2SO$ , Schmp. 70°, aus  $SO_2$  und  $SOCl_2$ , Benzol und Aluminiumchlorid (B. 20, 195; 27, 2547). Durch  $MnO_4K$  wird es in Diphenylsulfon verwandelt.

**Sulfone**. Die Alkylalphylsulfone sind isomer mit den Alkylsulfinsäureestern. Sie entstehen auch aus den Natriumsalzen der Sulfinsäuren und Alkylhaloïden. Die rein aromatischen Sulfone bilden sich 1) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder Chlorsulfonsäure auf Benzole neben Sulfosäuren:



2) durch Destillation der Sulfosäuren neben den Kohlenwasserstoffen; 3) durch Oxydation von Sulfiden; 4) aus Benzolen und Benzolsulfosäuren durch Erhitzen mit  $P_2O_5$ ; 5) bei der Einwirkung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid auf ein Sulfosäurechlorid, gemengt mit einem Benzolkohlenwasserstoff:



Man erhält aus Benzolsulfosäurechlorid und Toluol, sowie aus p-Toluolsulfosäurechlorid und Benzol dasselbe Phenyl-p-tolylsulfon, wodurch die Bindung der beiden Gruppen an Schwefel und die Sechswerthigkeit des Schwefels erwiesen wird (B. 11, 2181).

**Phenyläthylsulfon**  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$ , Schmp. 42°, Sdep. über 300°, **Phenyläthylsulfonalkohol**  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2CH_2OH$ , Syrup, aus Äthylenchlorhydrin und benzolsulfinsäurem Natrium und aus Äthylendiphenyldisulfon  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ , Schmp. 180°, durch conc. Natronlauge. Der Phenylsulfonäthylalkohol ergibt bei der Oxydation **Phenylsulfonessigsäure**  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , Schmp. 112°, die durch Kalilauge in  $CO_2$  und **Phenylmethylsulfon**  $C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot CH_3$ , Schmp. 88°, übergeht. Der Wasserstoff der  $CH_2$ -Gruppe in den Estern der Phenylsulfonessigsäure ist wohl durch Natrium, aber nicht durch Alkyle ersetzbar (B. 22, 1447; 23, 1647).

Auch die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylsulfonpropionsäure, Schmp. 115° und Schmp. 123° (B. 21, 89) und zahlreiche andere gemischte fettaromatische Sulfone verschiedenster Art sind dargestellt worden. Ebenso wurden die Phenylgruppen durch Tolygruppen ersetzt.

**Diphenylsulfon**, **Benzolsulfon**, **Sulfobenzid**  $(C_6H_5)_2SO_2$ , Schmp. 128°. Sdep. 276°, entsteht bei der Destillation von Benzolsulfosäure und durch Oxydation von *Diphenylsulfid*  $(C_6H_5)_2S$  (S. 145) und *Diphenylsulfoxyd* (s. o.); ferner aus Benzolsulfochlorid  $C_6H_5 \cdot SO_2Cl$  und Quecksilberdiphenyl, sowie aus Benzol und Benzolsulfochlorid oder Sulfurylchlorid mit Aluminiumchlorid (B. 26, 2940). Man gewinnt es durch Einwirkung von rau-



ehender Schwefelsäure oder von  $\text{SO}_3$  auf Benzol. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird es in Benzolsulfosäure übergeführt. Beim Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  oder im Chlorstrom zerfällt es in Chlorbenzol und Benzolsulfochlorid. Mit Schwefel oder Selen liefert das Diphenylsulfon: *Diphenylsulfid* und *Diphenylselenid* (B. 27, 1761). Durch Einwirkung von Natrium geht es in benzolsulfinsaures Natrium und Diphenyl über (B. 26, 2813).

## 7. Phenole.

Die Phenole leiten sich von den aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von Wasserstoff des Benzolrestes durch Hydroxyl ab. Je nach der Zahl der eingetretenen Hydroxylgruppen unterscheidet man, wie bei den Alkoholen, ein-, zwei- und mehrwerthige Phenole. Man hat die sechs Wasserstoffatome des Benzols durch Hydroxylgruppen vertreten können.

Die Phenole entsprechen den tertiären Alkoholen, indem sie durch Oxydation weder Säuren noch Ketone von demselben Kohlenstoffgehalt zu bilden vermögen. Ihr von den Alkoholen abweichender Charakter wird durch die mehr negative Natur der Phenylgruppe bedingt und wird verstärkt durch den Eintritt negativer Gruppen (s. Pikrinsäure S. 138). Im Gegensatz zu den Phenolen nähern sich die mit ihnen isomeren aromatischen Alkohole, bei denen Wasserstoff der aliphatischen Seitenkette durch Hydroxyl ersetzt ist, in ihrem Verhalten den aliphatischen Alkoholen.

Von den Phenolen sind verschiedene Vertreter im Pflanzenreich aufgefunden worden.

Verschiedene Phenole finden sich fertig gebildet als Phenolschwefelsäuren im Harn von Säugethieren. Im Säugethierorganismus werden manche aromatische Verbindungen zu Phenolen oxydirt: Benzol zu Phenol, Brombenzol zu Bromphenol, Anilin zu Amidophenol, Phenol zu Hydrochinon. Auch bei der Fäulniss von Eiweiss ist das Auftreten von Phenolen festgestellt worden.

Ferner treten Phenole bei der trockenen Destillation von Holz, besonders Buchenholz, Torf, Braunkohlen (B. 26, R. 151) und Steinkohlen auf.

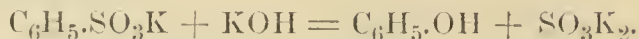
Dem Theer entzieht man die Phenole durch Schütteln mit Alkalilauge, in der sie sich auflösen. Aus der Lösung werden die Phenole mit Säuren abgeschieden und durch Destillation gereinigt.

### Einwerthige Phenole.

Ausser den vorher in der allgemeinen Einleitung erwähnten Bildungsweisen der Phenole sind die folgenden bemerkenswerth:

- 1) Zersetzung der Diazoverbindungen, namentlich der Sulfate, durch Kochen mit Wasser (S. 90).
- 2) Schmelzen der Sulfosäuren mit Kali- oder Natronhydrat,

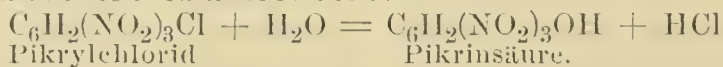
eine Reaction, die 1867 Kekulé, Würtz und Dusart unabhängig voneinander auffanden:



Sie dient, um in der Technik Phenole aus Sulfosäuren zu bereiten und wird in eisernen Kesseln ausgeführt. Im Laboratorium schmilzt man in einer Silber- oder Nickelschale, löst die Schmelze, übersättigt die Lösung mit Säure und schüttelt das Phenol mit Aether aus.

In den halogen-substituirten Sulfosäuren oder Phenolen werden beim Schmelzen mit Alkalien auch die Halogene durch Hydroxyle ersetzt, unter Bildung mehrwerthiger Phenole. Zuweilen wird indessen die Sulfogruppe, unter Abspaltung als Sulfat, durch Wasserstoff ersetzt; so giebt Kresol-sulfosäure Kresol.

3) Die halogen-substituirten Benzole reagiren nicht mit Alkalilangen; wenn aber zugleich Nitrogruppen vorhanden sind, so werden die Halogene schon beim Erhitzen mit wässerigen Alkalien ersetzt und zwar um so leichter, je mehr Nitrogruppen vorhanden sind (S. 52), sie nähern sich dann im Verhalten den Säurechloriden:



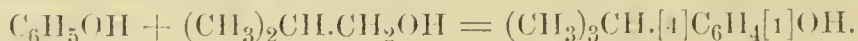
4) Auch die Amidogruppe wird in den Nitroamidokörpern durch Kochen mit wässerigen Alkalien durch Hydroxyl ersetzt; Ortho- und Paranitranilin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2).\text{NH}_2$  (nicht aber Meta-) geben die entsprechenden Nitrophenole. In gleicher Weise reagiren auch Orthodinitroproducte (S. 51).

5) In geringer Menge entsteht Phenol aus Benzol durch Einwirkung von Ozon, von Wasserstoffhyperoxyd (Palladinwasserstoff und Wasser, Anorg. Ch. 8. Aufl. S. 112), ferner beim Schütteln mit Natronlauge und Luft (B. 14, 1144). Durch Uebertragung von Sauerstoff auf Benzol mittelst Aluminiumchlorid.

6) Durch Abban aus den Phenolcarbonsäuren, durch trockne Destillation ihrer Salze mit Kalk.

7) Aus aliphatischen Ketonen, Phenol und rauchender Salzsäure entstehen zweiatomige Phenole, z. B. aus Aceton und Phenol:  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$ , das beim Schmelzen mit Kali Hydrochinon und Isopropylphenol giebt (B. 25, R. 334).

Durch Aufbau, indem man 8) durch Erhitzen der Phenole mit Fettalkoholen und Chlorzink auf  $200^\circ$  am Benzolrest stehende Wasserstoffatome durch Alkoholradicale ersetzt (B. 14, 1842; 17, 669; 27, 1614; 28, 407):



Zugleich entstehen hierbei Alkyläther der Phenole; mit Methylalkohol entsteht nur Phenylmethyläther  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{O}.\text{CH}_3$ . Aehnlich wie  $\text{ZnCl}_2$  wirken condensirend auch  $\text{MgCl}_2$  (B. 16, 792) und primäre Alkalisulfate (B. 16, 2541).

9) Phenole addiren unter dem Einfluss conc. Schwefelsäure ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Isoamylen, und geben Alkylphenole (B. 25, 2649).

Verhalten. I. Ersatz der Wasserstoffatome. 1) Der an die Säuren erinnernde Charakter der Phenole äussert sich in der Leichtigkeit, mit der sie Salze bilden, namentlich mit Alkalien. 2) Auch durch Alkoholradicale und 3) durch Säureradicalen wird der Wasserstoff der Hydroxylgruppe leicht ersetzt. 4) Das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe an Stelle eines aromatischen

Wasserstoffatome erleichtert die Substitution anderer Wasserstoffatome durch Chlor, Brom und die Nitrogruppe.

5) Mit Diazoverbindungen vereinigen sich die Phenole zu Azo- und Diazofarbstoffen: Oxyazoverbindungen (S. 143).

6) Farbreactionen der Phenole: Fügt man zu der Lösung von Kaliumnitrit (6 pct.) in conc. Schwefelsäure Phenole (ein- oder mehrwerthige), so entstehen intensive Färbungen; mit gew. Phenol eine braune, dann grüne, und zuletzt königsblaue Färbung (Reaction von Liebermann) (B. 17, 1875). Es entstehen hierbei Farbstoffe, deren Natur noch nicht sichergestellt ist und welche als Dichroïne bezeichnet worden sind (B. 21, 249). Aehnliche Färbungen geben die Phenole bei Gegenwart von  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auch mit Diazokörpern und Nitrosokörpern. Durch Eisenchlorid werden die Lösungen der meisten Phenole verschieden gefärbt. Durch Quecksilberniträt, das etwas salpetrige Säure enthält, werden die meisten Phenolverbindungen roth gefärbt (Reaction von Plugge) (B. 23, R. 202).

Ersatz der Hydroxylgruppe. 7) Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über. 8) Phosphorpentachlorid ersetzt den Sauerstoff der einfachen Phenole nicht leicht durch Chlor. Vom Phenol ist die Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OPCl}_4$  bekannt (S. 134).

Leichter wirkt Phosphorpentachlorid auf die Nitrophenole ein unter Bildung von Nitrochlorbenzolen. 9) Schwefelphosphor führt die Phenole in Thiophenole über. 10a) Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak wird die OH Gruppe durch die  $\text{NH}_2$  Gruppe ersetzt, es entsteht Anilin (S. 56). 10b) Aus den Alkyläthern der Nitrophenole entstehen durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak ebenfalls Amidverbindungen, wie in den Säureestern die OR' Gruppe durch die  $\text{NH}_2$  Gruppe ersetzt wird.

11) Die Oxydation der Alkylreste homologer Phenole siehe bei diesen S. 130.

Kernsynthesen. 1) Ueber Ersatz der aromatischen Wasserstoffatome der Phenole durch Alkylgruppen vgl. Bildungsweisen 8) und 9) S. 128.

2) Die Alkalisalze der Phenole gehen mit  $\text{CO}_2$  bei hoher Temperatur in die Alkalisalze von Oxysäuren, Phenolcarbonsäuren über (vgl. Salicylsäure).

3) Mit Tetrachlorkohlenstoff (I, 104) und Aetznatron bilden die Phenole ebenfalls Phenolcarbonsäuren. 4) Mit Chloroform (I, 231) und Aetznatron bilden die Phenole Oxyaldehyde oder Phenolaldehyde (s. Salicylaldehyd).

5) Mit Formaldehyd condensiren sie sich zu Phenolalkoholen s. Saligenin. 6) Beim Erhitzen von Phenolen mit Aepfelsäure (I, 474) und Schwefelsäure entstehen *Cumarine* (s. d.). 7) Mit Benzotrichlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3$  geben die Phenole Farbstoffe, die zu der Reihe der Aurine gehören und sich vom Triphenylmethan  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  ableiten (s. d.). Mit Phtalsäure- und o-Sulfobenzoësäureanhydrid verbinden sich die Phenole zu den sog. *Phtaleinen*.

Spaltung des Benzolkerns der Phenole (S. 27, 28).

1) Durch Oxydation von Phenol (s. d.). 2) Durch Behandlung der Phenole mit Chlor und Spaltung der Chloradditionsproducte mit Alkalien.



**Benzophenol, Phenol, Carbolsäure**  $C_6H_5.OH$ , Schmp.  $43^{\circ}$ , Sdep.  $183^{\circ}$ ; sp. Gew. 1,084 ( $0^{\circ}$ ). Es entsteht aus Amidobenzol, aus Benzolsulfosäure, aus den drei Oxybenzoësäuren u. a. m. nach den angegebenen Methoden. Fertig gebildet findet es sich im *Castoreum* und im Harn von Herbivoren.

Das käufliche Phenol bildet eine farblose krystallinische Masse, die sich allmählich an der Luft röthlich färbt (B. 27, R. 790). Das ganz reine Phenol krystallisirt in langen farblosen Prismen. Es besitzt einen charakteristischen Geruch, schmeckt sehr brennend und wirkt giftig und antiseptisch. Löst sich in 15 Th. Wasser von  $20^{\circ}$ , sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Durch Eisenoxysalze werden die neutralen Lösungen violett gefärbt. Bromwasser fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen [2,4,6]-Tribromphenol.

Durch Schmelzen von Phenol mit Kalihydrat entstehen Diphenole  $C_{12}H_{10}(OH)_2$ , Derivate des Diphenyls (s. d.). Durch Destillation über Bleioxyd geht es in *Diphenylenoxyd* über. Durch Erhitzen mit Oxalsäure oder Ameisensäure und wasserentziehenden Mitteln entsteht *Aurin* (s. d.).

Durch Oxydation mit  $MnO_4K$  wird Phenol in inactive oder Meso-weinsäure (I, 507) umgewandelt. Durch Chlor wird das Phenol schliesslich in Ketochloride übergeführt, die sich vom Di- und vom Tetrahydrobenzol ableiten (B. 27, 537). Chlor und Natronlauge wandeln Phenol in Trichlor-R-pentendioxy-carbonsäure (S. 10) um. Die wichtigsten Reactionen des Phenols sind oben bereits erwähnt.

**Geschichte.** Das Phenol wurde 1834 von Runge im Steinkohlentheer aufgefunden und Kohlenölsäure oder Carbolsäure benannt. 1841 gab Laurent, der die Carbolsäure zuerst rein gewann, ihr die Namen *hydrate de phényle* oder *acide phénique*, von *phéner* leuchten, vielleicht weil sie in dem bei der Leuchtgasgewinnung entstehenden Theer vorkommt. Gerhardt führte den Namen Phenol ein, um sie durch denselben als Alkohol zu kennzeichnen.

**Phenolate.** Phenolkalium  $C_6H_5OK$  und Phenolnatrium werden durch Auflösen von Phenol in Kali- und Natronlauge, Abdampfen der Lösung und scharfes Trocknen des Rückstandes erhalten. Beide Phenolate sind in Wasser leicht löslich (B. 26, R. 150). Durch  $CO_2$  wird aus ihnen Phenol ausgeschieden, welches demnach nicht in kohlensauren Alkalien löslich ist.

Phenolcalcium  $(C_6H_5O)_2Ca$ . Phenolquecksilber  $(C_6H_5O)_2Hg$ .

### Homologe Phenole.

Eigenthümlich ist, dass die Kresole, wie auch andere höhere Phenole, nicht mittelst Chromsäuremischung oxydirt werden können; die *OH Gruppe verhindert die Oxydation der Alkylgruppe durch Chromsäure*. Wenn aber der Phenolwasserstoff durch Alkyle oder auch Säureradicale (in den Phenoläthern und Phenolestern) ersetzt

ist, so findet Oxydation des Alkyls unter Bildung von Aethersäuren oder Estersäuren statt.

Zur Oxydation der homologen Phenole eignen sich namentlich ihre leicht darstellbaren Schwefelsäure- und Phosphorsäureester (S. 134) unter Anwendung von alkalischer Chamäleonlösung (B. 19, 3304), während die freien Phenole durch Chamäleon vollständig zerstört werden (vgl. Oxydation von Phenol S. 130).

Aehnlich wird auch in den Sulfosäuren der homologen Benzole die Oxydirbarkeit der Alkyle durch die der Sulfogruppe beeinflusst. Im Allgemeinen *verhindern negative Atome oder Atomgruppen die Oxydation der Alkyle in der Orthostellung durch saure Oxydationsmittel*, während umgekehrt alkalische Oxydationsmittel, wie  $\text{MnO}_4\text{K}$ , gerade das in der Orthostellung befindliche Alkyl zuerst oxydiren (A. 220, 16).

Die Methylgruppen der Methylphenole, wie der Kresole und Xylenole, werden durch Schmelzen mit Alkalioxydhydraten in Carboxylgruppen verwandelt, es entstehen so Oxybenzoësäuren, Oxytoluylsäuren, Oxyphthal-säuren u. a. m. (vgl. das ähnliche Verhalten der homologen *Pyrrole* und *Indole*).

Andere Umwandlungsreactionen S. 129. Gekennzeichnet sind die flüssigen homologen Phenole besonders durch die Schmelzpunkte ihrer Benzoyl-ester, die daher bei verschiedenen Gliedern angegeben sind.

**Kresole, Oxytoluole**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ . Die drei Isomeren kommen im Steinkohlentheer und im Buchenholztheer vor. Man erhält sie aus den Toluidinen nach Bildungsweise 1) und aus den Toluolsulfosäuren nach Bildungsweise 2) (S. 127). Sie riechen ähnlich, aber unangenehmer als Phenol, sind weniger giftig als dieses und üben ebenfalls desinficirende Wirkungen aus. Durch Zinkstaub werden sie in der Hitze in Toluol, durch  $\text{CO}_2$  und Na in Kresotinsäuren verwandelt. Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat und gegen andere Oxydationsmittel siehe oben. Das o-Kresol entsteht auch aus Carvacrol (S. 132), das m-Kresol aus Thymol (S. 132).

o-Kresol, [1,2]-Oxytoluol,	Schmp. 31°,	Sdep. 188°.
m-Kresol, [1,3]-Oxytoluol,	" 4°,	" 201°.
p-Kresol, [1,4]-Oxytoluol,	" 36°,	" 198°.

o-Kresol wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Die Rohkresole dienen als Desinfectionsmittel: *Creolin*, eine Lösung von Rohkresolen in Alkalien; *Cresolin*, eine Lösung von Rohkresolen in Harzseifen; *Lysol*, eine Lösung von Rohkresol in Oelseife. Ueber das Verhalten der Kresole im Organismus s. B. 14, 687.

**2. Phenole**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{OH}$ , die Oxydimethylbenzole und die Oxyäthylbenzole.

**Xylenole**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ , die 6 möglichen Isomere sind bekannt.

**Aethylphenole**  $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , aus den Aethylbenzolsulfosäuren (B. 27, R. 189).

o-Aethylphenol, flüssig,	Sdep. 203°,	Benzoylverb. Schmp. 39°.
m-Aethylphenol, "	214°,	" " 52°.
p-Aethylphenol, Schmp. 45°,	" 215°,	" " 59°.

**3. Phenole**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OH}$ . **Mesitol**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ , Schmp. 68°, Sdep. 220°, aus Amidomesitylen und aus Mesitylensulfosäure. [1]OH[2,4,5]-**Pseudocumenol**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ , Schmp. 73°, Sdep. 232°, aus Pseudocumolsulfosäure



(B. 17, 2976). m-n-Propylphenol, Schmp. 26°, Sdep. 228°, aus Isosafrol  
(B. 23, 1162). p-n-Propylphenol, Sdep. 232°. p-Isopropylphenol, Schmp. 61°,  
Sdep. 229°.

4. **Phenole**  $C_{10}H_{13}OH$ . Zu diesen Phenolen gehören zwei in verschiedenen Pflanzenölen vorkommende Verbindungen, das Thymol und das Carvacrol, zwei der 20 möglichen isomeren Methylpropylphenole; beide sind Abkömmlinge des gewöhnlichen p-Cymols (S. 40), enthalten also die Isopropylgruppe. Thymol zerfällt mit  $P_2O_5$  erhitzt in Propylen und m-Kresol, Carvacrol in Propylen und o-Kresol, folglich ist:



**Thymol**, Schmp. 44°, Sdep. 230°, krystallisirt in grossen farblosen Tafeln. Es findet sich zugleich mit Cymol ( $C_{10}H_{14}$ ) und Thyminen ( $C_{10}H_{16}$ ) im Thymianöl, von *Thymus vulgaris*, im Oel von *Ptychotis ajowan* und von *Monarda punctata*. Zur Abscheidung schüttelt man die Oele mit Kalilauge und fällt aus der filtrirten Lösung das Thymol mit Salzsäure. Künstlich ist das Thymol aus Nitrocuminaldehyd (s. d.) erhalten worden. Es besitzt einen thymianähnlichen Geruch und dient als Antisepticum.

Beim Destilliren mit  $P_2S_5$  entsteht aus ihm gew. Cymol. Durch Oxydation geht es in Thymochinon (S. 158) über. Jod und Alkalilauge führen das Thymol in Dijododithymol, ein Diphenylderivat, über, das als Ersatz für Jodoform unter den Namen *Aristol* und *Annidalin* Anwendung findet, vgl.: Die Arzneimittel der organischen Chemie von Thoms.

**Carvacrol**, **Cymophenol**, Schmp. 0°, Sdep. 236°, isomer mit Thymol, findet sich fertig gebildet im Oel einiger Satureja-arten, wie im Pfefferkrautöl (*Satureja hortensis*), ferner in *Briganum hirtum* und entsteht aus dem im Kümmelöl (von *Carum carvi*) und in einigen anderen Oelen enthaltenen isomeren Carvol (s. d.), einem Dihydrocymolabkömmling, beim Erhitzen mit glasiger Phosphorsäure (B. 19, 12). Auch durch Erhitzen von *Campher* mit Jod ( $\frac{1}{5}$  Th.) am Rückflusskühler wird Carvacrol erhalten. Künstlich entsteht es aus Cymolsulfosäure (B. 11, 1060).

Beim Destilliren mit  $P_2S_5$  entstehen aus Carvacrol Cymol und Thiocymol, *Cymothiophenol*  $C_{10}H_{13}SH$ , das bei 235° siedet.

s-Carvacrol  $(CH_3)[3](CH_3)_2CH[5]C_6H_3[1]OH$ , Schmp. 54°, Sdep. 241° (B. 27, 2347).

p-Tertiärbutylphenol  $(CH_3)_3C[4]C_6H_4[1]OH$ , Schmp. 98°, Sdep. 237°, aus Isobutylalkohol, Phenol und Chlorzink (B. 24, 2974).

p-Tertiäramylphenol  $(CH_3)_2(C_2H_5)C[4]C_6H_4[1]OH$ , Schmp. 93°, Sdep. 266°, entsteht aus Isoamylalkohol oder Tertiäramylalkohol mit  $ZnCl_2$ , aus Isoamylen, Phenol, Eisessig und Schwefelsäure (B. 28, 407).



Diaethylphenole (B. 22, 317).

Tetramethylphenole (B. 15, 1854; 17, 1916; 18, 2843; 21, 645, 907).

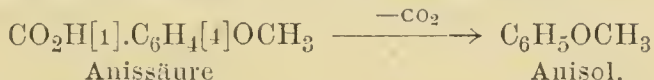
Pentamethylphenol, Schmp. 125<sup>0</sup>, Sdep. 267<sup>0</sup> (B. 18, 1826).

### Derivate der einsäurigen Phenole.

Das Verhalten der Phenole wird am Beispiel des Phenols selbst besprochen, von dem bei seiner leichten Zugänglichkeit mehr Abkömmlinge dargestellt sind als von den Homologen. Nur wenn die Abkömmlinge eines Homologen theoretisch oder praktisch wichtig geworden sind, werden sie im Anschluss an die entsprechenden Phenolabkömmlinge erwähnt.

**Alkoholäther des Phenols.** 1) Wie die Aether der aliphatischen Alkohole (I, 137), so entstehen die Phenoläther durch Einwirkung von Alkylhaloïden auf Phenolate. Man erhitzt das Phenol mit Kalilauge und Jodalkyl, oder leitet Methylchlorid auf Phenolnatrium bei 200<sup>0</sup> (B. 16, 2513).

Ferner entstehen sie: 2) aus Alkaliphenolaten mit alkylschwefelsauren Salzen in wässriger oder alkoholischer Lösung (B. 19, R. 139). 3) Aus Benzolsulfosäurealkylestern beim Erhitzen mit Phenolen (B. 27, R. 955). 4) Durch Zersetzung von Diazoverbindungen mit Alkoholen neben Kohlenwasserstoffen (B. 25, 1973) (S. 89). 5) Durch Erhitzen der Phenoläther von Phenolcarbonsäuren mit Kalk oder Baryt:



Durch Kochen mit Alkalien werden die Alkoholäther nicht verändert; beim Erhitzen mit HJ- oder HCl-Säure werden sie in ihre Generatoren gespalten:



Auch durch Al<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> werden sie verlegt (B. 25, 3531). Gegen Cl, Br, J, NO<sub>3</sub>H und SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> verhalten sie sich wie aromatische Kohlenwasserstoffe.

**Anisol**, Phenolmethyläther C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>3</sub>, Sdep. 152<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,991 (15<sup>0</sup>). Bildung aus Anissäure oder p-Methoxybenzoesäure (s. d.); durch Zinkstaub wird er nicht reducirt.

**Phenetol**, Phenolaethyläther C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Sdep. 172<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,9822 (0<sup>0</sup>). Isoamyläther, Sdep. 225<sup>0</sup>.

**Bromaethylphenyläther** BrCH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 39<sup>0</sup> (J. pr. Ch. [2] 24, 242).

**Phenolaethylenäther**, Aethylenglycolphenyläther C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 95<sup>0</sup>. **Phenylglycerinäther** (B. 24, 2146).

**Phenoxalkylamine** (I, 305). **Phenoxaethylamin** NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Sdep. 228<sup>0</sup> (B. 24, 189). **γ-Phenoxylpropylamin** NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Sdep. 241<sup>0</sup> (B. 24, 2637). **[δ-Aminobutylphenyläther]** NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Sdep. 255<sup>0</sup> (B. 24, 3232).

**Phenoläther.** Phenyläther, Diphenyloxyd ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>O, Schmp. 28°, Sdep. 252°, entsteht durch Destillation von benzoësaurem Kupfer (neben Benzoësäurephenylester) und durch Erwärmen eines Gemenges von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol (B. 25, 1973); ferner beim Erhitzen von Phenol mit  $ZnCl_2$  auf 350° oder besser mit  $AlCl_3$  (B. 14, 189). Er krystallisirt in langen Nadeln, riecht geraniumartig. Durch Erhitzen mit Zinkstaub oder HJ-Säure wird er nicht reducirt.

**Säureester des Phenols.** Die *Säureester* entstehen durch Einwirkung der Säurechloride oder Säureanhydride auf die Phenole oder ihre Salze; ferner durch Erwärmen der Phenole mit Säuren und  $POCl_3$ .

Um in den mehrwerthigen Phenolen alle Hydroxylwasserstoffe durch Acetylgruppen zu substituiren, empfiehlt es sich, dieselben mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu erhitzen.

Beim Kochen mit Alkalien oder selbst mit Wasser werden sie, gleich allen Estern, in ihre Componenten gespalten.

**Ester anorganischer Säuren.** Sulfonsäurephenylester ist in freiem Zustand nicht bekannt, sein Natriumsalz  $NaSO_2OC_6H_5$  entsteht bei der Einwirkung von  $SO_2$  auf Phenolnatrium. Mit  $CH_3J$  entsteht daraus Methylsulfonsäurephenylester  $CH_3SO_2OC_6H_5$ , mit Jodoform ein rothbrauner Farbstoff Rubbadin  $C_{44}H_{32}S_4O_8$  (B. 25, 1875).

Phenylschwefelsäure  $C_6H_5.O.SO_3H$  ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen durch conc. Salzsäure ausgeschieden, sogleich in Phenol und Schwefelsäure zerfällt. Ihr Kaliumsalz  $C_6H_5.O.SO_3K$  bildet in kaltem Wasser schwer lösliche, blätterige Krystalle und findet sich im Harn von Herbivoren, wie auch nach dem Genusse von Phenol im Harn des Menschen und Hundes. Synthetisch entsteht es durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kalium in wässriger Lösung (Baumann, B. 9, 1715). Die Phenylschwefelsäuren sind in wässriger und alkalischer Lösung sehr beständig, beim Erwärmen mit Mineralsäuren werden sie aber rasch gespalten. Beim Erhitzen von phenylschwefelsaurem Kalium im Rohr geht es glatt in p-phenolsulfosaures Kalium über.

**Phenylester der Phosphorsäuren.** Durch Einwirkung von  $PCl_3$  und  $POCl_3$  entstehen (A. 239, 310; 253, 120):

Phenylphosphorigsäurechlorid .	$C_6H_5O.PCl_2$ ,	Sdep.	90° (11 mm)
Diphenylphosphorigsäurechlorid	$(C_6H_5O)_2PCl$ ,	„	172° (11 mm)
Triphenylphosphit . . . . .	$(C_6H_5O)_3P$ ,	„	220° (11 mm)
Phenylphosphorsäurechlorid . .	$(C_6H_5O)POCl_2$ ,	„	121° (11 mm)
Diphenylphosphorsäurechlorid .	$(C_6H_5O)_2POCl$ ,	„	195° (14 mm)
Triphenylphosphat, Schmp. 45°,	$(C_6H_5O)_3PO$ ,	„	245° (11 mm)

(B. 18, 1700).

Die beiden Phenylphosphorigsäurechloride addiren Chlor:

Phenylphosphorsäuretetrachlorid .  $C_6H_5OPCl_4$ .

Diphenylphosphorsäuretrichlorid .  $(C_6H_5O)_2PCl_3$ .

Phenylsilicate (B. 18, 1679).

**Phenylester von Monocarbonsäuren.** Phenylformiat (J. pr. Ch. [2] 31, 467). Orthoameisensäurephenylester  $CH(OC_6H_5)_3$ , Schmp. 76°, Sdep. 265° (50 mm), aus Phenolkalium und Chloroform (B. 18, 2656).



Phenylacetat  $\text{CH}_3\text{COOC}_6\text{H}_5$ , Sdep.  $195^\circ$  (B. 18, 1716). Orthoessigsäurephenylester  $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $98^\circ$  (B. 24, 3678).

Phenoxylessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $96^\circ$ , isomer mit Mandelsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , aus Monochloressigsäure und Phenolkalium bei  $150^\circ$ , stark antiseptisch (B. 19, 1296; 27, 2795). Diphenoxylessigsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{CHCO}_2\text{H}$ , Schmp.  $91^\circ$  (B. 27, 2796).

Homologe Phenoxyalfettsäuren (J. pr. Ch. [2] 21, 152; B. 24, 2640, 3231; 25, 418, 3043; 26, 2571).

Phenylcarbonate, Die freie Phenylkohlsäure ist nicht bekannt, wohl aber das Phenylnatriumcarbonat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCO}_2\text{Na}$ , das bei der Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf Phenolnatrium, namentlich unter Druck entsteht; ein weisses Pulver, das durch Wasser zerlegt wird. Beim Erhitzen unter Druck auf  $120\text{--}130^\circ$  setzt es sich glatt in *Natriumsalicylat*  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$  um, ähnlich wie aus Phenylschwefelsäure Phenolsulfosäure entsteht (S. 134). Mit Phenolnatrium auf  $190^\circ$  erhitzt bildet phenylkohlsäures Natrium *Dinatriumsalicylat* (s. d.) und Phenol.

Phenylcarbonat, Kohlsäurephenylester  $\text{CO}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $78^\circ$ , entsteht durch Erhitzen von Phenol mit Phosgen  $\text{COCl}_2$  auf  $150^\circ$ , leichter durch Einleiten von Phosgen in Phenolnatriumlösung (J. pr. Ch. 27, 139; B. 17, 287). Er krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Nadeln. Durch Erhitzen mit Natronhydrat auf  $200^\circ$  bildet er *salicylsaures* Natron (s. d.). Beim Erhitzen mit  $\text{NH}_3$  bildet er Harnstoff (B. 23, 694).

Gemischte Carbonate von Phenyl mit Alkylen, wie Phenyläthylcarbonat  $\text{CO}_3(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_6\text{H}_5)$  entstehen durch Einwirkung der Chlorameisensäureester auf die Natriumsalze der Phenole. Diphenylthiokohlensäureester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCSOC}_6\text{H}_5$  (B. 27, 3410). Carbaminsäurephenylester  $\text{NH}_2\text{COOC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $141^\circ$  (A. 244, 43). Phenylcarbaminsäurephenylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $124^\circ$ , aus Carbanil (S. 74) und Phenol (B. 18, 875; 27, 1370). Phenylimidokohlensäurephenylester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $136^\circ$ , aus Isocyanphenylchlorid (S. 75) und Natriumphenolat (B. 28, 977). Allophansäurephenylester  $\text{NH}_2\text{CONHCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , krystallisirt, entsteht durch Einleiten von Cyansäuredämpfen in Phenol.

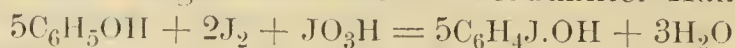
Phenylester von Dicarbonsäuren. Oxalsäurephenylester  $(\text{COOC}_6\text{H}_5)_2$ , schmilzt bei  $130^\circ$  unter Zersetzung (J. pr. Ch. [2] 25, 282). Oxalsäureäthylphenylester  $\text{COOC}_2\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5$ , Sdep.  $236^\circ$ , aus Äthylloxalsäurechlorid (I, 427). Bernsteinsäurephenylester, Schmp.  $118^\circ$ , Sdep.  $330^\circ$ . Fumarsäurephenylester, Schmp.  $161^\circ$ , zerfällt beim langsamen Destilliren in  $\text{CO}_2$ , Zimmtsäurephenylester (s. d.) und in Stilben (s. d.) (B. 18, 1948). Phenoxyacetessigester  $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , aus Phenolnatrium und Chloracetessigester (I, 372), dickes Oel, das sich mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  zu *Methylcumarilsäureester* (s. d.) condensirt.

## Substitutionsproducte der Phenole.

Halogenphenole. Bildungsweisen. 1) Die Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole findet sehr leicht statt; so fällt Brom aus Phenollösung [10H,2,4,6]-Tribromphenol. Chlor und Brom treten in Ortho- und in Parastellung, es entstehen zunächst die [1,2]- und [1,4]-Mono-, dann die [1,2,4]-Di- und schliesslich die [1,2,4,6]-Trisubstitutionsproducte. Bei  $150\text{--}180^\circ$  entstehen durch Chlor oder durch



Bromdampf reichliche Mengen o-Chlor- und o-Bromphenol (B. 27, R. 957). Die Jodproducte entstehen durch Eintragen von Jod und Jodsäure in die Lösung von Phenol in verdünnter Kalilauge:



oder durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd. Im letzteren Falle entsteht vorzüglich Dijodphenol.

2) Aus den substituirten Anilinen, durch Ersatz der Gruppe  $\text{NH}_2$  mittelst der Diazoverbindungen durch Hydroxyl; diese Reaction führt zu den reinen Monohalogenphenolen. 3) Aus den Nitrophenolen durch Ersatz der Nitrogruppe (durch Vermittelung der Amido- und Diazoderivate) durch Halogene. 4) Durch Destillation der substituirten Oxyssäuren mit Kalk oder Baryt.

Verhalten. 1) Durch Eintritt von Halogenatomen wird der säureartige Charakter des Phenols beträchtlich erhöht; so zersetzt Trichlorphenol sehr leicht die Alkalicarbonate. 2) Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird das Halogen durch die Hydroxylgruppe ersetzt (S. 128). Es entstehen aber bei dieser Reaction, besonders bei hoher Schmelztemperatur, häufig nicht die entsprechenden Isomeren, sondern das mehr beständige Derivat; so bilden alle drei Bromphenole Resorcin, daher ist die Kalischmelze zu Constitutionsbeweisen unbrauchbar.

3) Durch Einwirkung von Natriumamalgam werden die Halogene durch Wasserstoff ersetzt.

**Monohalogenphenole.** Besonders die Monochlorphenole zeichnen sich durch einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch aus. Beim Schmelzen mit Kali liefern die Brom- und Jodphenole, die bei niedrigerer Temperatur als die Chlorphenole angegriffen werden, die entsprechenden Dioxybenzole. Je höher die Temperatur der Schmelze bei den o- und p-Verbindungen steigt, um so mehr Resorcin oder m-Dioxybenzol wird erhalten, die drei isomeren Monochlorphenole liefern Resorcin:

	Ortho-		Meta-		Para-	
	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.	Schmp.	Sdep.
Chlorphenol	7°	176°	28°	212°	41°	217°
Bromphenol	flüssig	195°	32°	236°	66°	238°
Jodphenol	43°	—	40°	—	94°	— (B. 20, 3019).

**Polyhalogenphenole.** Bei der unmittelbaren Substitution entstehen besonders leicht die [2,4]-Di- und [2,4,6]-Trihalogenphenole:

	Schmp. Sdep.			Schmp. Sdep.	
[2,4]-Dichlorphenol	43°	210°	[2,4,6]-Trichlorphenol	68°	244°
[2,4]-Dibromphenol	40°	—	[2,4,6]-Tribromphenol	92°	—
[2,4]-Dijodphenol	72°	—	[2,4,6]-Trijodphenol	156°	—

Aus verschiedenen Chlorphenolen wurden mit  $\text{PCl}_5$  gechlorte Benzole, aus Bromphenolen mit  $\text{PBr}_5$  gebromte Benzole erhalten:

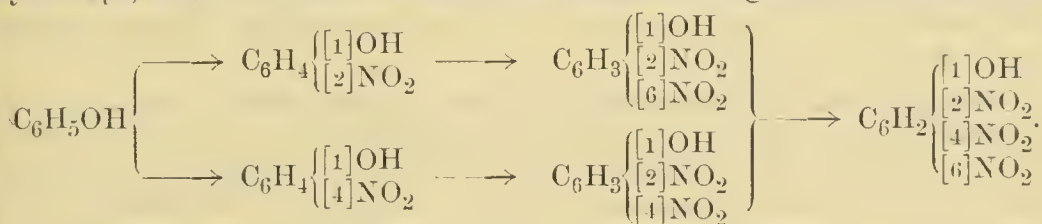
	Schmp.		Schmp.
[2,3,4,6]-Tetrachlorph.	65° (B. 27, 549).	Pentachlorph.	186° (B. 28, R. 150).
[2,3,4,6]-Tetrabromph.	120° (A. 137, 209).	Pentabromph.	225°.

Tri-, Tetra- und Pentachlor- und -bromphenole addiren Chlor und Brom, indem sie in gechlorte und gebromte *Oxodi-* und *Oxotetrahydrobenzole* übergehen.

### Nitrophenole.

Die Nitrirung der Phenole findet, ähnlich wie die der Aniline, sehr leicht statt. Durch Eintritt der Nitrogruppen wird der säureartige Charakter der Phenole beträchtlich erhöht. Alle Nitrophenole zersetzen kohlensaure Alkalien. Das Trinitrophenol verhält sich ganz wie eine Säure; sein Chloranhydrid  $C_6H_2(NO_2)_3Cl$  reagirt leicht mit Wasser unter Rückbildung von Trinitrophenol (S. 52). Der Benzolrest der Nitrophenole kann leicht durch Halogene substituiert werden, während die Nitrokohlenwasserstoffe sich nur schwierig chloriren lassen.

Die Nitrogruppen ersetzen die o- und p-Wasserstoffatome zum Hydroxyl, sie treten zu einander in Metastellung nach dem Schema:



**Mononitrophenole**  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ . Bei der Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Phenol entstehen also o- und p-Mononitrophenol, in der Kälte vorherrschend die Paraverbindung, bei  $-67^\circ$  unter Anwendung des elektrischen Funkens fünfmal mehr p-Verbindung als bei  $-40^\circ$  (B. 26, R. 362). Man trennt die o- von der p-Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem die p-Verbindung nicht flüchtig ist. Auch durch Stickstoffdioxid wird Phenol bei Gegenwart von  $\text{SO}_4\text{H}_2$  nitrirt (B. 24, R. 722).

o- und p-Nitrophenol erhält man auch durch Erhitzen der entsprechenden Chlor- und Bromnitrobenzole mit Kalilauge auf  $120^\circ$ , während m-Bromnitrobenzol hierbei nicht reagirt (S. 52). Desgleichen entstehen Ortho- und Paranitrophenol aus den entsprechenden Nitranilinen durch Erhitzen mit Alkalien (S. 79). m-Nitrophenol ist aus m-Nitranilin, aus gew. Dinitrobenzol, durch Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhalten worden.

o-Nitrophenol,	Schmp. $45^\circ$ ,	Sdep. $214^\circ$ ,	Methylester,	Schmp. $+9^\circ$ ,	Sdep. $265^\circ$ .
m-Nitrophenol,	" $96^\circ$ ,	" —	Methylester,	" $38^\circ$ ,	" $254^\circ$ .
p-Nitrophenol,	" $114^\circ$ ,	" —	Methylester,	" $48^\circ$ ,	" $260^\circ$ .

o- und m-Nitrophenol bilden gelbe Krystalle, das letztere ist in Wasser ziemlich löslich. Die o-Verbindung riecht eigenthümlich und schmeckt süßlich, ihr Natriumsalz ist wasserfrei und bildet dunkelrothe Prismen. Das p-Nitrophenol krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, sein Kaliumsalz krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in goldgelben Nadeln. Durch Bromiren geht es in  $[1\text{OH}, 4, 2, 6]$ -Dibrom-p-nitrophenol, Schmp.  $141^\circ$  (vgl. *Dibromchinonchlorimid*) über. Mit  $\text{PCl}_5$  geben o- und p-Nitrophenol: o- und p-Chlornitrobenzol (S. 51).



**Dinitrophenole**  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ .  $\alpha$ - oder [1OH,2,4]-Dinitrophenol, Schmp.  $114^\circ$ , und  $\beta$ - oder [1OH,2,6]-Dinitrophenol, Schmp.  $64^\circ$ , entstehen beim Nitriren von Phenol und von o-Nitrophenol, die  $\alpha$ -Verbindung auch aus p-Nitrophenol und aus m-Dinitrobenzol mit alkalischem Ferridcyankalium. Der  $\alpha$ -Methylester, Schmp.  $86^\circ$ , wird mit Ammoniak beim Erhitzen in [1NH<sub>2</sub>,2,4]-Dinitranilin umgewandelt (vgl. Pikrinsäure). Durch Nitriren von [1,3]-Nitrophenol entstehen drei isomere Dinitrophenole, welche bei  $104^\circ$ ,  $134^\circ$  und  $141^\circ$  schmelzen. Durch weiteres Nitriren geben sie *Trinitroresorcin* (S. 149).

**Trinitrophenole. Pikrinsäure**  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ , Schmp.  $122^\circ$ , entsteht durch Nitrirung von Phenol, von [1,2]- und [1,4]-Nitrophenol und der beiden Dinitrophenole; ferner durch Oxydation von sym. Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium, sie ist daher (1OH,2,4,6)-Trinitrophenol. Sie entsteht ferner bei der Behandlung vieler organischer Substanzen mit Salpetersäure, wie Indigo, Anilin, Harze, Seide, Leder, Wolle u. a. m.

**Geschichte.** 1799 stellte Welter durch Nitriren von Seide die Pikrinsäure zuerst rein dar, die nach ihrem Entdecker als Welter's *Bitter* bezeichnet wurde. Liebig nannte sie *Kohlenstickstoffsäure*, *Carbazotsäure*. Dumas analysirte die Säure und nannte sie *Pikrinsäure*, von *πικρός* bitter. Laurent erkannte 1842 in der Pikrinsäure einen Phenolabkömmling.

**Eigenschaften.** Die Pikrinsäure krystallisirt aus heissem Wasser und Alkohol in gelben Blättchen oder Prismen und schmeckt sehr bitter. Löst sich in 160 Th. kalten Wassers, ziemlich leicht in heissem Wasser. Sie färbt in saurem Bade Seide und Wolle schön grünstichig gelb. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt.

**Verhalten.** Mit vielen Benzolkohlenwasserstoffen, wie Benzol, Naphthalin, Anthracen, bildet die Pikrinsäure schön krystallisirende Verbindungen, die zur Kennzeichnung und zur Trennung höherer aromatischer Kohlenwasserstoffe besonders geeignet sind. Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Pikrinsäure entsteht **Pikrylchlorid** (S. 52). Kocht man eine Lösung von Baryumpikrat mit Baryhydrat, so entsteht Blausäure. Durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure entsteht das **pikrocyanin-** oder **isopurpursaure Kalium**  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6\text{K}$ , braune Blättchen mit grünem Goldglanz, das früher als *Grénat soluble* in den Handel kam, aber nicht mehr verwendet wird. Die freie Säure ist nicht bekannt.

**Salze und Aether:** Das **Kaliumsalz**  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OK}$  krystallisirt in gelben Nadeln, die sich in 260 Th. Wasser von  $15^\circ$  lösen. Das **Natriumsalz** löst sich in 10 Th. Wasser von  $15^\circ$  und wird durch Sodalösung aus der Lösung ausgeschieden. Das **Ammoniumsalz** bildet grosse schöne Nadeln und findet zu Explosionsgemengen Anwendung. Beim Erhitzen oder durch Stoss explodiren alle pikrinsauren Salze sehr heftig.

**Methylaether**, Schmp.  $65^\circ$ , entsteht durch Nitriren von Anisol. **Aethylaether**, Schmp.  $78^\circ$ .

$\beta$ -Trinitrophenol, Schmp.  $96^\circ$ ,  $\gamma$ -Trinitrophenol, Schmp.  $117^\circ$ , sind beim Nitriren der aus m-Nitrophenol erhaltenen Dinitrophenole gewonnen worden.

**Nitrokresole.** Aus o- und p-Kresol werden Dinitroabkömmlinge leicht erhalten (B. 15, 1864; 17, 270), von denen das [2,6]-Dinitro-p-kresol,



Schmp. 84<sup>0</sup>, in Form seines Natronsalzes als *Victoriaorange* oder *Safran-surrogat* als orangegelber Farbstoff in den Handel gebracht wurde. Er wird nur noch wenig verwendet. Beim Nitriren von m-Kresol entsteht ein **Trinitrokresol** (NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)OH, Schmp. 106<sup>0</sup>, das auch aus Nitrococussäure (s. d.) sich bildet.

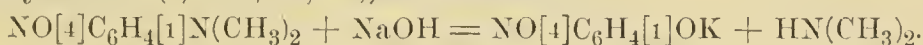
**Halogennitrophenole.** Durch Einwirkung der Halogene auf die Nitrophenole oder durch Nitrierung der Halogenphenole sind zahlreiche Halogennitrophenole erhalten worden.

### Nitrosoverbindungen der Phenole.

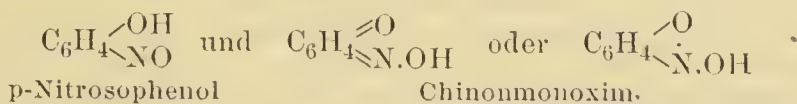
Die sog. Nitrosophenole entstehen: 1) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenole (Baeyer, B. 7, 964), wobei die einwerthigen Phenole nur Mononitrosoverbindungen bilden, während bei den zweiwerthigen Metadioxybenzolen, wie Resorcin, Dinitrosoverbindungen entstehen:

a) Man lässt salpetrige Säure, aus Alkalinitrit und verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure, auf Phenole einwirken (B. 7, 967; S. 614). b) Durch Nitrite von Schwermetallen, die von den Phenolen selbst zerlegt werden (B. 16, 3080). c) Durch Nitrosylschwefelsäure HO.SO<sub>2</sub>NO und Phenole (A. 188, 353; B. 21, 429). d) Durch Amylnitrit und Natriumphenolate (B. 17, 803).

2) Durch Kochen von p-Nitrosoalkylanilinen, wie Nitrosodimethylanilin (I, 163; II, 80), mit Alkalien:



3) Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinone in wässriger oder alkoh. Lösung, während durch freies Hydroxylamin die Chinone zu Hydrochinonen reducirt werden (B. 17, 2061). Die letztere Bildungsweise spricht dafür, dass die Nitrosophenole Chinonmonoxime sind (Goldschmidt, B. 17, 801). Es kommen demnach für das p-Nitrosophenol oder Chinonmonoxim drei Constitutionsformeln in Betracht:



**p-Nitrosophenol, Chinonmonoxim** krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen feinen Nadeln, die sich leicht bräunen, aus Aether in grünbraunen grossen Blättern. Es löst sich in Wasser, Alkohol und Aether mit hellgrüner Farbe. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und verpufft bei 110—120<sup>0</sup>. Das Natriumsalz krystallisirt mit 2H<sub>2</sub>O in rothen Nadeln.

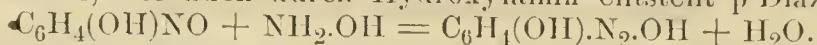
Die Bildungsweisen des Nitrosophenols aus Phenol mit salpetriger Säure und aus Nitroso-dialkylanilinen sprechen für die Nitrosoformel der Nitrosophenole, ebenso die Oxydation zu p-Nitrophenol mit Salpetersäure oder durch Ferridecyankalium in alkalischer Lösung.

Für die Chinonoximformel spricht die Bildung aus Chinon mit salzsaurem Hydroxylamin und die Umwandlung in Chinondioxim, die Bil-

dung von Unterchlorigsäure-estern, wie  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{O})\text{NOCl}$ , bei der Einwirkung von unterchloriger Säure auf Nitrosophenol (B. 19, 280). Ferner das Verhalten der verwandten Nitrosonaphtole (s. d.) gegen Hydroxylamin und ihrer Aether beim Reduciren, die Einwirkung von Methylhydroxylamin auf Naphtochinon, endlich der schwach basische Charakter der Nitrosophenole (B. 18, 3198).

Mit beiden Formeln ist die Reduction zu p-Amidophenol vereinbar.

Die Nitrosophenole lassen sich in Nitrosoaniline (S. 79) umwandeln. Durch Salzsäure wird Nitrosophenol in Dichloramidophenol verwandelt. Durch salpetrige Säure, wie auch durch Hydroxylamin entsteht p-Diazophenol:



In gleicher Weise bildet es mit den Aminen Azoverbindungen (S. 143). Fügt man zu dem Gemenge von Nitrosophenol wenig conc. Schwefelsäure, so entsteht eine dunkelrothe Färbung, die durch Kalilauge in dunkelblau übergeht (S. 129).

Das Chinondioxim wird im Anschluss an das Chinon besprochen (S. 161).

Nitroso-o-kresol, Schmp.  $134^\circ$ , aus o-Kresol (S. 131) und aus Tolu-chinon (S. 158) (B. 21, 729). Nitrosothymol, Schmp.  $160^\circ$  (B. 17, 2061).

### Amidophenole.

Die Amidophenole entstehen durch Reduction der Nitrophenole, Amidophenolabkömmlinge durch Reduction der entsprechenden Nitrophenolabkömmlinge. Bei den mehrfach nitrirten Phenolen findet durch Schwefelammonium eine theilweise, durch Zinn und Salzsäure eine Reduction sämtlicher Nitrogruppen statt (S. 55). Besondere Bildungsweisen s. m- und p-Amidophenol.

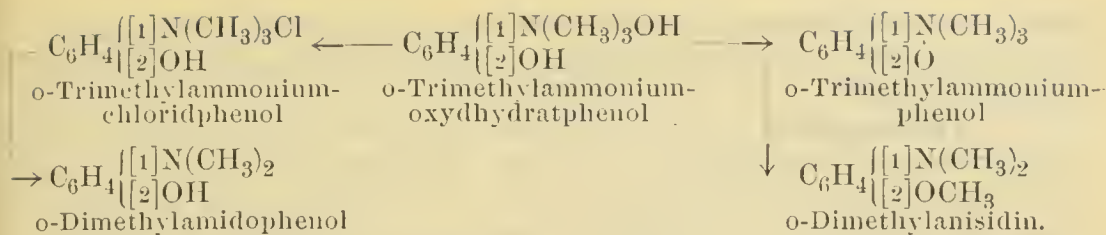
Verhalten. Die freien Amidophenole zersetzen sich leicht, besonders an feuchter Luft im Licht. Die säureartige Natur der Phenole wird durch Eintritt der Amidogruppe bedeutend abgeschwächt. Die Amidophenole bilden keine Alkalisalze, sondern vereinigen sich mit Säuren zu Salzen.

Aehnlich den o-Phenylendiaminen (S. 82) geben o-Amidophenole leicht heterocyclische Verbindungen, *Anhydrobasen*, den *Benzimidazolen* (s. d.) entsprechende *Benzoxazole*. Aehnliche Verbindungen leiten sich von den o-Amidothiophenolen (S. 145) ab: die *Benzothiazole* (s. d.).

**o-Amidophenol**  $\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OH}$ , Schmp.  $170^\circ$ , ist in Wasser schwer löslich. **o-Anisidin**  $\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OCH}_3$ , Sdep.  $218^\circ$ . **Oxaethyl-o-amidophenol**  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OH}$ , Sdep.  $290-310^\circ$ .

Methylierung der Amidogruppe des o-Amidophenols (B. 23, 246). Behandelt man o-Amidophenol in Methylalkohol mit Jodmethyl und Alkalilauge, und nach Beendigung der Methylierung mit Jodwasserstoff, so wird das Jodid einer Ammoniumbase und daraus mit feuchtem Silberoxyd das Ammoniumoxydhydrat selbst erhalten. Bei  $105^\circ$  verliert das Oxydhydrat Wasser und geht in eine dem Betaïn (I, 351) ähnliche cyclische Ammoniumverbindung über: das o-Trimethylammoniumphenol, welches sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur in o-Dimethylanisidin umlagert. Das Chlorhydrat der Ammoniumbase zerfällt bei der Destillation in Chlormethyl und o-Dimethylamidophenol, Schmp.  $45^\circ$ .



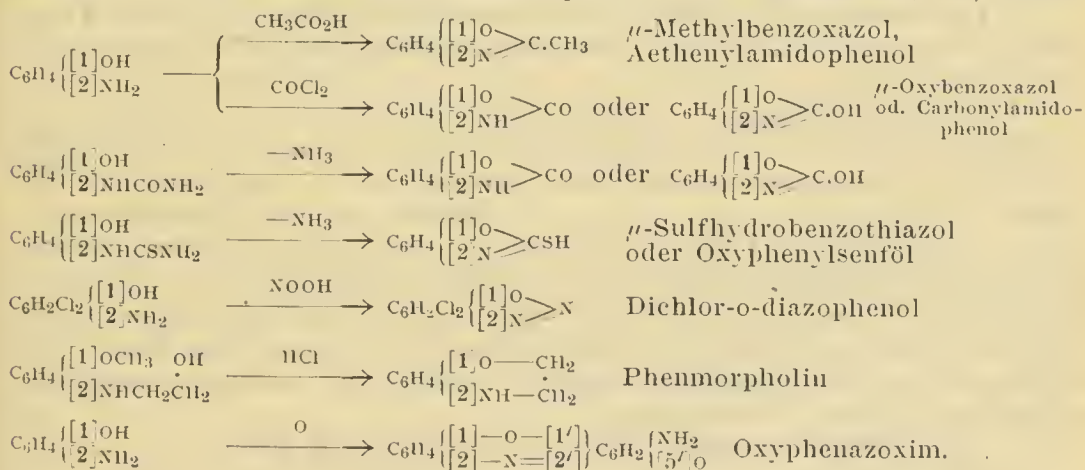


o-Imidodiphenyloxyd, Phenoxazin  $\text{o} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix} \text{NH}$  wird bei den heterocyclischen Verbindungen zusammen mit dem Thiodiphenylamin, dem Hydrophenazin und dem Phenazin (S. 82) abgehandelt, vgl. auch Brenzcatechin.

o-Oxaethylanisidin  $\text{HO} \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OCH}_3$ , Sdep. 305°, aus o-Anisidin und Aethylenchlorhydrin (I, 296) (vgl. Condens. der o-Amidophenole).

o-Oxyphenylharnstoff  $\text{NH}_2\text{CONH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OH}$ , Schmp. 154°. o-Oxyphenylsulfoharnstoff  $\text{NH}_2\text{CSNH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OH}$ , Schmp. 161°, (vgl. Condens. der o-Amidophenole).

**Die Condensationen der o-Amidophenole.** Wie die o-Diamine (S. 81) und o-Amidothiophenole (S. 145), sind die o-Amidophenole zur Bildung von o-Condensationsproducten in hohem Maasse befähigt: 1) Das o-Amidophenol liefert mit Carbonsäuren: Benzoxazole, z. B. mit Essigsäure das  $\mu$ -Methylbenzoxazol; 2) mit Phosgen das  $\mu$ -Oxybenzoxazol oder Carbonylamidophenol. 3) Die letztere Verbindung entsteht auch aus o-Oxyphenylharnstoff (s. o.) beim Erhitzen, ebenso giebt 4) der o-Oxyphenylsulfoharnstoff (s. o.) beim Erhitzen das sog. o-Oxyphenylsenföl. 5) Mit salpetriger Säure gehen mehrere substituirt o-Amidophenole in ziemlich beständige Diazide über: Dichlor-o-amidophenol in Dichlor-o-diazophenol. 6) Das o-Oxaethylanisidin (s. o.) verwandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure in Phenmorpholin (s. d.). 7) Oxydationsmittel führen das o-Amidophenol in Oxyphenoxazin (s. d.) über. 8) Mit Brenzcatechin (S. 147) condensirt sich o-Amidophenol zu Phenoxazin (s. d.) selbst.



m-Amidophenol, Schmp. 122°, aus m-Nitrophenol (B. 11, 2101), aus der Oxaminsäureverbindung des m-Phenylendiamins (B. 28, R. 30) und beim Erhitzen von Resorcin mit Salmiak und wässrigem Ammoniak auf 200°, ebenso entstehen mit Alkylaminen Alkyl-m-amidophenole, letztere werden auch aus Alkylanilin-m-sulfosäuren gewonnen (B. 22, R. 622). Monoalkyl-m-amidophenole (B. 27, R. 953). Dimethyl-m-amidophenol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ .



schmilzt bei  $87^{\circ}$ ; Diaethyl-m-amidophenol siedet gegen  $280^{\circ}$ . Das m-Amidophenol und seine Alkylderivate dienen zur Darstellung der *Rhodamin*-farbstoffe (s. d.).

**p-Amidophenol** schmilzt bei  $184^{\circ}$  unter Zers. und sublimirt. Es entsteht 1) aus p-Nitrophenol; 2) aus  $\beta$ -Phenylhydroxylamin (S. 54); 3) aus Nitrobenzol in stark schwefelsaurer Lösung durch den elektrischen Strom, eine Bildung, die auf die Umlagerung von zunächst entstandenem  $\beta$ -Phenylhydroxylamin zurückzuführen ist; 4) aus [5]-Amidosalicylsäure. Mit Chromsäure oder  $\text{PbO}_2$  und Schwefelsäure oxydirt bildet es Chinon. Durch Chlorkalk entstehen aus ihm, wie auch aus seinen Halogenproducten: die Chinonchlorimide, p-Amidophenol wirkt auf Aldehyde und Ketone in verdünnter Essigsäure in derselben Weise und fast ebenso leicht wie Phenylhydrazin (B. 27, 3005).

p-Amidophenetol, p-Phenetidin  $\text{NH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OC}_2\text{H}_5$ , Sdep.  $242^{\circ}$ , p-Acetamidophenetol  $\text{CH}_3\text{CONH}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OC}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $135^{\circ}$ , aus dem p-Phenetidin durch Kochen mit Eisessig, findet als Antipyreticum unter dem Namen **Phenacetin** Anwendung. p-Phenetolcarbamid  $\text{NH}_2\text{CO.NH}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OC}_2\text{H}_5$  (B. 28, R. 78, 83) schmeckt sehr süß. p-Diamidodiphenyloxyde s. Amidophenylsulfide S. 145.

m-Oxydiphenylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OH}$ , Schmp.  $82^{\circ}$ , Sdep.  $340^{\circ}$  und p-Oxydiphenylamin, Schmp.  $70^{\circ}$ , Sdep.  $330^{\circ}$ , entstehen aus Resorcin (S. 148) und Hydrochinon durch Erhitzen mit Anilin und Chlorzink (B. 22, 2909). Die Oxydiphenylamine stehen in naher Beziehung zu den Indophenolfarbstoffen (s. Chinone). m-Anilido-p-phenetidin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}[1]\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} [5]\text{OC}_2\text{H}_5 \\ [2]\text{NH}_2 \end{smallmatrix}\right.$ , Bildung s. unter Hydrazinphenole.

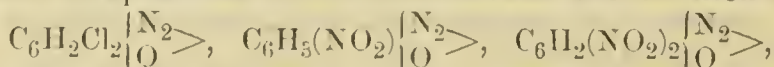
**Diamidophenole.** [2,4]-Diamidophenol  $(\text{NH}_2)_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OH}$ , aus [2,4]-Dinitrophenol, durch elektrolytische Reduction von m-Dinitrobenzol oder m-Nitranilin in Schwefelsäure (B. 26, 1848). Die freie Base ist sehr zersetzlich, Salze werden unter dem Namen *Amidol* in der Photographie als Entwickler gebraucht.

**Pikraminsäure**, [2]-Amido-[3,4]-dinitrophenol  $(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ , Schmp.  $165^{\circ}$ , bildet rothe Nadeln und wird durch Eindampfen einer mit Schwefelammonium versetzten alkoholischen Pikrinsäurelösung erhalten.

[2,4,6]-Triamidophenol  $(\text{NH}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$  entsteht aus Pikrinsäure bei der Einwirkung von Jodphosphor oder von Zinn und Salzsäure (B. 16, 2400). In freiem Zustande aus seinen Salzen ausgeschieden, zersetzt es sich sehr rasch. Verbindet sich mit 3 Aeq. der Säuren zu gut krystallisirenden Salzen. Das HJ-Salz  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}(\text{NH}_2)_3 \cdot 3\text{HJ}$  krystallisirt in farblosen Nadeln. Die Salze färben schwach alkalische Lösungen schön blau. Fügt man zu der Lösung des HCl-Salzes Eisenchlorid, so färbt sie sich tiefblau und es scheiden sich braun-blaue, metallisch glänzende Nadeln von salzsaurem Amido-diamidophenol oder Diamidochinonimid (S. 162) aus, welche sich in Wasser mit schöner blauer Farbe lösen.

[3,3,4,5]-Tetraamidoanisol  $(\text{NH}_2)_4\text{C}_6\text{HOCH}_3$  (B. 25, 282).

**Diazophenole.** Phenoldiazochloride  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NCl}$ , entstehen durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Amidophenolchlorhydrate. Aus substituirten Amidophenolen sind freie Diazoderivate erhalten worden, wie:

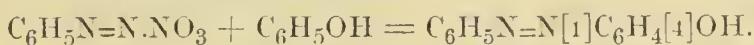


in welchen die zweite Affinität der Diazogruppe an Sauerstoff gebunden zu sein scheint (S. 141).

**Hydrazinphenole.** Die freien Hydrazinphenole sind sehr unbeständig. *o*-Hydrazinanisol  $\text{NH}_2\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OCH}_3$ , Schmp.  $43^\circ$ , Sdep.  $240^\circ$  (A. 221, 314). Durch Reduction der Alkyläther der Oxyazobenzole entstehen Benzol-*p*-hydrazophenoläther, die mit Zinnchlorür und Salzsäure die Semidinumlagerung (S. 104) zeigen, z. B. geht die genannte Hydrazoverbindung in *m*-Aethoxy-*o*-amido-diphenylamin über (B. 27, 2700):

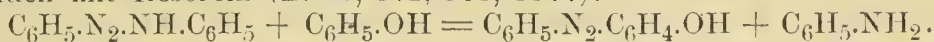


**Azophenole, Oxyazobenzole.** Bildungsweisen. 1) Aus Diazosalzen und einwerthigen Phenolen, *m*-Dioxybenzolen, *m*-Amidophenolen und *m*-Phenolsulfosäuren:

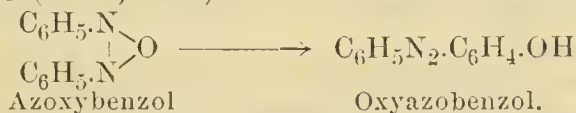


Man lässt die Diazosalzlösung in die alkalische Phenollösung einfließen unter Kühlung und Rühren, wobei neben Phenolazobenzol: Phenoldisazobenzol auftritt. Mit wässrigem Phenol bildet Diazobenzolsulfat nur Phenyläther. Wie bei den Amidoazoverbindungen, stellt sich die eintretende Diazogruppe auch bei den Phenolen mit Vorliebe in die *p*-Stellung, und wenn diese besetzt ist, in *o*-Stellung zum Hydroxyl (B. 17, 876; 21, R. 814).

2) Aus Diazoamidobenzolen beim Erhitzen mit einwerthigen Phenolen, wie auch mit Resorcin (B. 20, 372, 904, 1577):



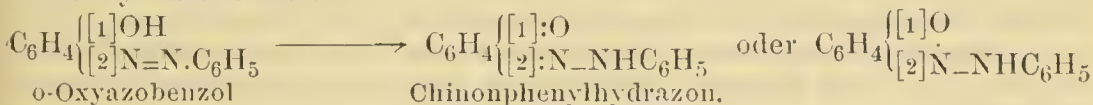
3) Durch molekulare Umlagerung von Azoxybenzolen beim Erhitzen mit Schwefelsäure (B. 14, 2617):



4) Aus Nitrophenolen durch Reduction mit alkoholischer Kalilauge.

5) Durch Einwirkung von Anilinen auf Nitrosophenole.

**Constitution.** Diejenigen Oxyazoverbindungen, welche ein Hydroxyl in der Orthostellung zur Azogruppe enthalten, stellen vielleicht *o*-Chinonhydrazone dar:



Nomenklatur s. B. 15, 2812.

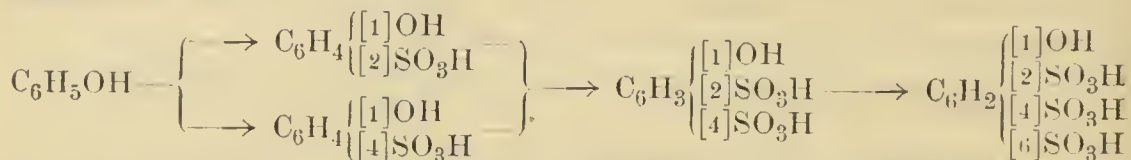
***p*-Oxyazobenzol, Benzol-*p*-azophenol**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$ , Schmp.  $148^\circ$ , krystallisirt in orangegelben Nadeln. Es entsteht nach den genannten Bildungsweisen der Oxyazoverbindungen. Mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser behandelt liefert es den Phosphorsäureester  $\text{PO}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $148^\circ$  (B. 24, 365). **Benzol-*p*-azophenetol**, Schmp.  $77^\circ$  (B. 25, 994). ***p*-Azophenol**  $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}_2[1]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$ , Schmp.  $204^\circ$ , bildet hellbraune Krystalle. Es entsteht: aus *p*-Nitro- und Nitrosophenol durch Schmelzen mit Aetzkali, durch Paarung von Diazophenolnitrat mit Phenol, ferner aus *p*-Oxyazobenzolsulfosäure (B. 15, 3037).

Ueber Azo- und Diazoverbindungen der Kresole s. B. 17, 351.

Die Sulfosäuren der Oxyazobenzole sind Farbstoffe, z. B. ***p*-Sulfobenzol-*p*-azophenol**  $\text{SO}_3\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{N}=\text{N}[2]\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{OH}$ , aus *p*-Oxyazobenzol und Schwefelsäure und aus *p*-Diazobenzolsulfosäure mit Phenolnatrium, bildet das *Tropaeolin* Y (von yellow) des Handels (B. 11, 2192); vgl. auch Resorcin.



**Sulfosäuren des Phenols.** Die Sulfurirung des Phenols erfolgt unter Vertretung der o- und p-Wasserstoffatome, wie die Nitrirung (die Sulfogruppen treten zu einander in Metastellung), nach dem Schema:



o- und p-Phenolsulfosäure entstehen beim Lösen von Phenol in concentrirter Schwefelsäure, erstere bildet sich vorherrschend bei mittlerer Temperatur und geht beim Erwärmen, schon beim Kochen mit Wasser, sehr leicht in die p-Säure über.

Man trennt die Säuren mittelst der Kaliumsalze, von denen das Kaliumsalz der p-Sulfosäure wasserfrei in hexagonalen Tafeln zuerst krystallisirt; später krystallisirt das Salz der Orthosäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$  in Prismen, die an der Luft leicht verwittern (A. 205, 64).

Die freien Säuren können beim langsamen Verdunsten der wässrigen Lösung krystallisirt erhalten werden. Die wässrige Lösung der Orthosäure findet unter dem Namen *Aseptol* als Antisepticum Anwendung (B. 18, R. 506). Beim Erwärmen des Natriumsalzes mit  $\text{MnO}_2$  und Schwefelsäure bildet die Parasäure Chinon. Beim Schmelzen mit Kalihydrat bei  $310^\circ$  giebt die Orthosäure Brenzcatechin oder o-Dioxybenzol; die Parasäure reagirt noch nicht bei  $320^\circ$  und bildet bei höheren Temperaturen Diphenole (s. Diphenyl).

Durch Jodiren der Parasulfosäure entsteht [2,6]-Dijod-p-phenolsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{H}$ , die unter dem Namen *Sozajodol* als Antisepticum Anwendung findet (B. 21, R. 250).

m-[1,3]-Phenolsulfosäure, entsteht beim Erhitzen von m-Benzoldisulfosäure (S. 122), mit Kalilauge auf  $170-180^\circ$  (B. 9, 969). Die freie Säure enthält 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ . Mit Kalihydrat geschmolzen bildet sie schon bei  $250^\circ$  Resorcin [1,3]. Erlitzt man p-Benzoldisulfosäure mit Aetzkali, so entsteht anfangs ebenfalls Meta-phenolsulfosäure, die weiter Resorcin bildet.

Phenol-[2,4]-disulfosäure, die Entstehung aus Phenol und o- und p-Phenolsulfosäure s. o. das Schema. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt.

Phenol-[2,4,6]-trisulfosäure, aus Phenol mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Sie krystallisirt mit  $3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  in dicken Prismen.

Auidophenolsulfosäuren, B. 28, R. 378, 399.

### Thioverbindungen des Phenols.

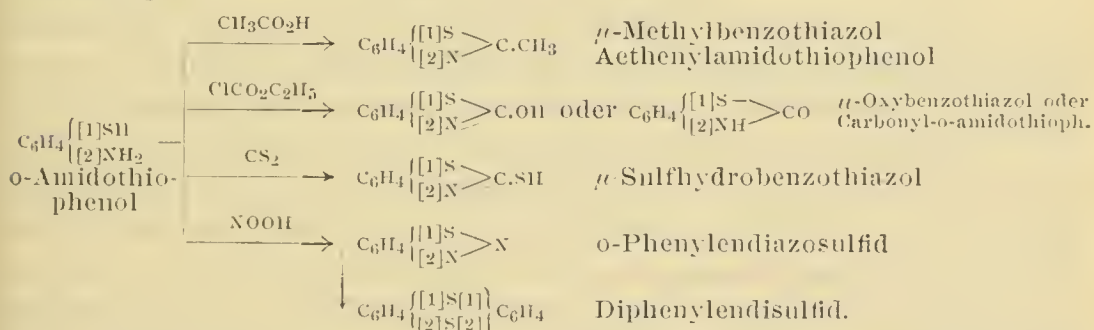
**Mercaptane. Thiophenol, Phenylmercaptan [Phenthion]**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$  Sdep.  $168^\circ$ , sp. Gew. 1.078 ( $14^\circ$ ), eine bewegliche widerlich riechende Flüssigkeit. Es entsteht 1) aus Phenol mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  (Z. f. Ch. 1867, 193); 2) aus benzolsulfosaurem Natrium mit Kaliumhydrosulfid (B. 17, 2080) und 3) aus Phenyl-dithiokohlensäureester (s. u.). Thiophenolquecksilber  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2\text{Hg}$ , Thiokresole  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SH}$ , Thiocymol  $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_3\text{SH}$  siehe Carvacrol (S. 132). Thiophenylacetal  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , Sdep.  $273^\circ$  (B. 24, 160), Thiophenylaceton, Schmp.  $34^\circ$ , Sdep.  $266^\circ$  (B. 24, 163), mercaptal- (I, 201) und mercaptolartige (I, 214) Verbindungen des Thiophenols (B. 24, 234; 28, 1120; A. 253,



161). Orthothioameisensäurephenylester  $\text{CH}(\text{SC}_6\text{H}_5)_3$ , Schmp.  $39^0$  (B. **25**, 347, 361), Phenylthio-kohlensäureester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep.  $260^0$  (B. **19**, 1228), Phenylthiokohlensäureester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}.\text{CSOR}$ , aus Diazobenzolchlorid und Xanthogensäure, eine allgemeine Reaction. Durch Verseifen entsteht daraus Thiophenol. Es ist dies die bequemste Darstellungsmethode der Thiophenole (B. **21**, R. 915).

Von den Substitutionsproducten des Thiophenols möge das o-Amidothiophenol seiner heterocyclischen Condensationsproducte wegen hervorgehoben werden. o-Amidothiophenol  $\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{SH}$ , Schmp.  $26^0$  Sdep.  $234^0$ , entsteht aus dem Chlorid der Orthonitrobenzolsulfosäure, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure. Leichter gewinnt man es aus dem Benzenyl-o-amidothiophenol (s. d.) durch Schmelzen mit Kalihydrat (B. **20**, 2259). m-Amidothiophenol (B. **27**, 2816).

**Die Condensationen der o-Amidothiophenole** (vgl. o-Diamine S. 81, und o-Amidophenole S. 141). 1) o-Amidothiophenol geht beim Erhitzen mit Carbonsäuren, mit Säurechloriden oder Säureanhydriden in *Benzo-thiazole* (s. d.) über. 2) Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester, entsteht aus o-Amidothiophenol: *μ-Oxybenzothiazol* (s. d.) oder *Carbonyl-amidothiophenol*. 3) Mit Schwefelkohlenstoff bildet sich *μ-Sulfhydrobenzothiazol* (s. d.). 4) Salpetrige Säure wandelt es in das o-Phenylendiazosulfid (s. d.) um, welches beim Erhitzen auf  $200-220^0$  *Diphenylendisulfid* giebt:



Ein heterocyclischer Abkömmling des o-Amidothiophenols ist auch das *Phenylsulfocarbizin* (S. 115). Ueber die Condensation des o-Amidothiophenols mit Brenzcatechin zu *Thiodiphenylamin* s. S. 148.

**Sulfide. Phenylsulfid**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$ , Sdep.  $292^0$ , sp. Gew. 1,12, ist eine lauchartig riechende, farblose Flüssigkeit. Es entsteht durch Destillation von Phenol mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ , neben Thiophenol, und von benzolsulfosaurem Natrium mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ ; ferner durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Thiophenolnatrium (B. **23**, 2471) und aus Diphenylsulfon beim Erhitzen mit Schwefel (B. **26**, 2816). Beim Durchleiten der Dämpfe von Phenylsulfid durch ein glühendes Rohr entsteht *Diphenylensulfid* oder *Dibenzothiophen* (s. d.).

**Amidophenylsulfide oder Thioaniline.** Bildungsweisen: 1) Durch Reduction von Nitrophenylsulfiden. 2) Durch Erhitzen von Anilin und ähnlichen Basen mit Schwefel und Eintragen von Bleiglätte (B. **4**, 384). 3) Alkylierte symmetrische p-Tetraalkyldiamidophenylsulfide werden aus Dialkylanilinen durch Einwirkung von Chlorschwefel erhalten. Durch Silbernitrat und Ammoniak werden die Tetraalkylverbindungen entschweifelt unter Bildung von sym. p-Tetraalkyldiamidodiphenyloxyden, wie  $\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$  (B. **21**, 2056). Durch Erhitzen der methylierten Thioaniline, wie

Thio-p-toluidin, mit Schwefel auf höhere Temperatur entstehen Thiazolverbindungen, wie *Dehydrothiotoluidin* (s. Benzothiazole).

Diamidodiphenylsulfid, Thioanilin  $S[C_6H_4NH_2]_2$ , Schmp.  $105^0$ . o-Diamidodiphenyldisulfid, Schmp.  $93^0$  (B. 27, 2807). Thio-p-toluidin, Diamidoditolylsulfid  $S[C_6H_3(CH_3)NH_2]_2$ , Schmp.  $103^0$ .

Die Natriumsalze der Sulfosäuren des Thio- und *Dithiotoluidins* färben ungebeizte Baumwolle grüngelb, sie sind sog. substantive Baumwollfarbstoffe (B. 21, R. 877). Die Bisdiazosalze des Thio-p-toluidins, die sich auf der Faser darstellen lassen, liefern mit Naphthylaminsulfosäuren braunrothe Disazofarbstoffe (B. 20, 664).

**Thiodiphenylimide.** Von dem einfachsten dieser heterocyclischen Körper, dem *Thiodiphenylamin*  $S\left\{\begin{smallmatrix} [1]C_6H_4[2] \\ [1]C_6H_4[2] \end{smallmatrix}\right\}NH$  leitet sich der werthvolle Farbstoff *Methylenblau* ab. Die Thiodiphenylamingruppe wird später bei den Heterosechtringverbindungen besprochen.

Thioanisol  $S(C_6H_4OCH_3)_2$ , Schmp.  $46^0$ , und verwandte Verbindungen entstehen bei der Einwirkung von Thionylchlorid oder Chlorschwefel und Aluminiumchlorid auf Phenoläther (A. 27, 2540).

Phenylselenhydrat  $C_6H_5SeH$ , Sdep.  $183^0$ . Diphenylselenid  $(C_6H_5)_2Se$ , Sdep.  $163^0$  (14 mm) (B. 27, 1761).

### Zweiwerthige Phenole.

Mehrere Vertreter dieser Körperklasse finden sich in Pflanzen oder sind aus Pflanzenstoffen als Spaltungsproducte erhalten worden. Technisch ist besonders das *Resorcin* oder m-Dioxybenzol wichtig.

Die allgemeinen Bildungsweisen der zweiwerthigen Phenole entsprechen denen der einwerthigen Phenole: 1) Aus Amidophenolen durch die Diazoverbindungen. 2) Durch Schmelzen a) der einwerthigen Monohalogenphenole, b) der Halogenbenzolsulfosäuren, c) der Phenolsulfosäuren und Benzoldisulfosäuren mit Kalihydrat (S. 122, 136, 144). 3) Aus Dioxybenzocarbonsäuren beim Erhitzen für sich oder mit Kalk oder Baryt.

4) o- und p-Dioxybenzole entstehen auch bei vorsichtiger Reduction der ihnen entsprechenden Chinone. 5) Nach Bildungsweise 7) der einwerthigen Phenole (S. 128).

Verhalten. Das Verhalten der Dioxybenzole ist wesentlich bedingt durch die Stellung der beiden Hydroxylgruppen zueinander. Die drei einfachsten Dioxybenzole:

Brenzeatechin [1,2], Resorcin [1,3], Hydrochinon [1,4] sind daher typische Vertreter der drei Gruppen zweiwerthiger Phenole. An ihnen wird zweckmässig das Verhalten derartiger Verbindungen erläutert. Hier sei wiederholt darauf hingewiesen, dass die zweiwerthigen Phenole mit Chlor in *hydroaromatische Ketochloride* umgewandelt werden können, deren Kohlenstoffring sich leicht aufspalten lässt. Mit Chloroform und Alkalilauge liefern sie Dioxyaldehyde, mit Tetrachlorkohlenstoff und Alkalilauge Dioxycarbonsäuren.



**Brenzcatechingruppe.** Alle o-Dioxybenzole färben sich mit Eisenchlorid grün. Sie zeichnen sich ferner vor den m- und p-Verbindungen durch die Fähigkeit aus, leicht unter Ersatz der Hydroxyl-wasserstoffatome cyclische Ester zu bilden.

**Brenzcatechin, Pyrocatechin, o-Dioxybenzol, [1,2-Phendiol]**  $C_6H_4[1,2](OH)_2$ , Schmp.  $104^0$ , Sdep.  $245^0$ , ist zuerst durch trockene Destillation von *Catechin*, dem Saft von *Mimosa catechu* erhalten worden (Reinsch 1839) und bildet sich ebenso aus *Moringagerbsäure*.

Es entsteht beim Schmelzen vieler Harze mit Kalihydrat, findet sich im *Kino*, dem eingekochten Saft verschiedener Arten von *Pterocarpus*, *Butea* und *Eucalyptus*, tritt im Buchenholztheer auf und wird auch als Nebenproduct bei der Bereitung von Paraffin aus bituminösem Schiefer auf Grube Messel bei Darmstadt gewonnen. *Brenzcatechinschwefelsäure* kommt im Pferde- und im Menschenharn vor.

Künstlich entsteht es: 1) aus Phenol durch Oxydation mit  $H_2O_2$ ; 2) durch Destillation der Protocatechusäure oder [1C $_6$ H $_3$ ,4]-Dioxybenzoesäure; 3) Beim Schmelzen von [1,2]-Chlorphenol, [1,2]-Bromphenol (B. 27, R. 957. D. P. 76597), [1,2]-Benzoldisulfosäure und [1,2]-Phenolsulfosäure mit Kalihydrat; 4) aus Guajacol, dem Brenzcatechinmonomethyläther (s. d.), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf  $200^0$ .

Seine alkalischen Lösungen färben sich an der Luft zuerst grün, dann blau und schwarz. Aus der wässrigen Lösung wird durch Bleiacetat ein weisser Niederschlag  $C_6H_4O_2Pb$  gefällt, eine Reaction, die weder Resorcin noch Hydrochinon zeigt. Das Brenzcatechin reducirt Silberlösung schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung erst beim Erwärmen. In Eisessiglösung wird Brenzcatechin durch Chlor in Tetrachlorbrenzcatechin, Tetrachlor-o-chinon (S. 155) und *Hexachlor-o-diketo-R-hexen* (S. 28) umgewandelt. In ätherischer Lösung oxydirt salpetrige Säure es zu *Dioxyweinsäure* (I, 525). Ueber die Heteroringbildungen aus Brenzcatechin (S. 148) die schematische Uebersicht. Mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure erhitzt liefert es *Alizarin* (s. d.) und *Hystazarin* (s. d.), vgl. Protocatechualdehyd und Protocatechinsäure.

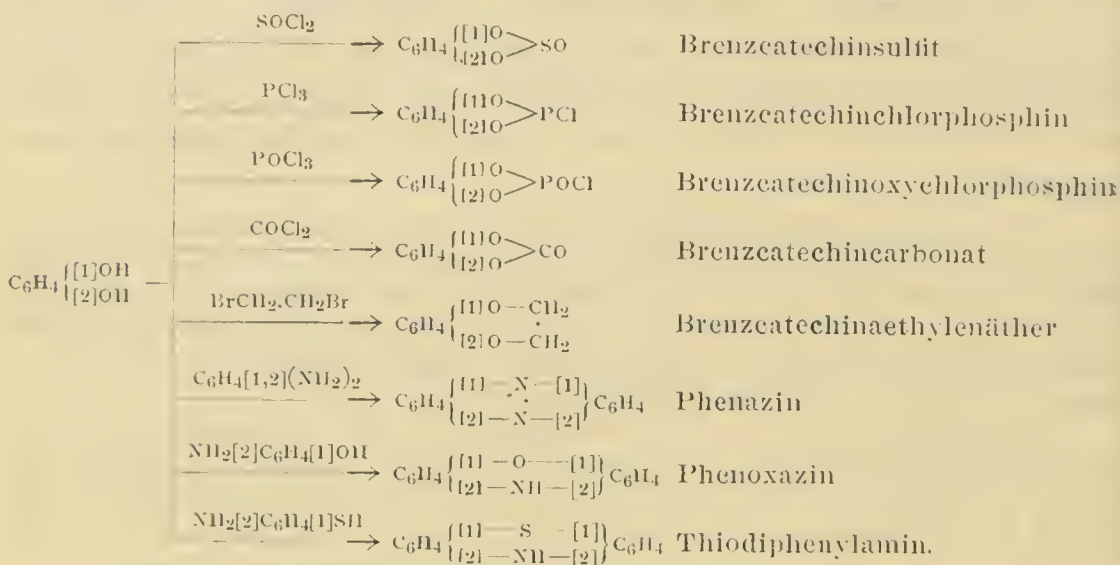
**Aether.** Brenzcatechinmethyläther, Guajacol  $HO[1]C_6H_4[2]OCH_3$ , Schmp.  $28^0$ , Sdep.  $250^0$ , findet sich im Kreosot aus Buchenholztheer (B. 28, R. 156). Er entsteht aus Brenzcatechin mit Kalihydrat und methylschwefelsaurem Kalium bei  $180^0$ , sowie durch Erhitzen von vanillinsaurem Calcium und aus Veratrol (B. 28, R. 362). Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid smaragdgrün (vgl. Vanillin). **Dimethyläther, Veratrol**  $C_6H_4[1,2](OCH_3)_2$ , Schmp.  $15^0$ , Sdep.  $205^0$ , aus Guajacolkalium und Jodmethyl, aus Veratrumsäure durch Erhitzen mit Kalk. **Aethylenester**, Sdep.  $216^0$  (A. 280, 205).

Die Formeln der cyclischen Ester s. in der Uebersicht über die Heteroringbildungen aus Brenzcatechin. **Brenzcatechinsulfat**, Sdep.  $210-211^0$  (B. 27, 2752). **Brenzcatechinchlorphosphin**, Schmp.  $130^0$ . **Brenzcatechin-oxychlorphosphin**, Schmp.  $35^0$  (B. 27, 2569).

**Diacetylerster**  $C_6H_4[1,2](OCOCH_3)_2$ . **Kohlensäureester**  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]O \\ [2]O \end{smallmatrix}\right\} > CO$ , Schmp.  $118^0$ , Sdep.  $227^0$ , aus Brenzcatechinkalium und  $ClCO_2C_2H_5$  (B. 13, 697; A. 226, 84). **Monobenzoylerster**, Schmp.  $130^0$  (B. 26, 1076). **Dibenzoylerster**, Schmp.  $84^0$  (A. 210, 261).



**Heteroringbildungen aus Brenzcatechin.** Unter Ersatz der beiden Hydroxylwasserstoffatome des Brenzcatechins entstehen *cyclische Ester* mit  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$  und Aethylenbromid. o-Phenyldiamin, o-Amidophenol und o-Amidothiophenol condensiren sich mit Brenzcatechin zu *Phenazin*, *Phenoxazin* und *Thiodiphenylamin*:



**Homologe Brenzcatechine.** Isobomobrenzcatechin  $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3[2,3](\text{OH})_2$ , Schmp.  $47^\circ$  (B. 24, 4137). Homobrenzcatechin  $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3[3,4](\text{OH})_2$ , Schmp.  $51^\circ$ , Sdep.  $251^\circ$ , findet sich in Form seines 3-Methyläthers als **Kreosol**  $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3[3](\text{OCH}_3)[4]\text{OH}$ , Sdep.  $221^\circ$ , im Buchenholztheer neben Phlorol (B. 14, 2005). Kreosol entsteht auch neben Guajacol (s. d.) bei der Destillation des Guajakharzes. Höhere Homologe des Brenzcatechins wurden durch Behandlung von Brenzcatechin mit aliphatischen Alkoholen und Chlorzink gewonnen (B. 28, R. 312; D. P. 78882).

**Resorcingruppe.** Das Resorcin und viele seiner Homologen verbinden sich mit Phtalsäureanhydrid zu *Fluoresceinen* (s. d.). Eisenchlorid färbt die wässrigen Lösungen der m-Dioxybenzole dunkelviolet.

**Resorcin**  $\text{C}_6\text{H}_4[1,3](\text{OH})_2$ , Schmp.  $118^\circ$ , Sdep.  $276^\circ$ , entsteht aus *Galbanumharz*, *Asa foetida*, und anderen Harzen beim Erhitzen mit Kali, bei der Destillation von Brasilienholzextract. Ferner wird es aus vielen m-Disubstitutionsproducten des Benzols, wie [1,3]-Chlor- und [1,3]-Jodphenol, [1,3]-Phenolsulfosäure, [1,3]-Benzoldisulfosäure u. a. beim Verschmelzen mit Kali oder Natron bei  $230-280^\circ$  erhalten, aus *Umbelliferon* entsteht es ebenfalls auf diesem Weg. Aber auch o- und p-Verbindungen (B. 7, 1175; 8, 365) liefern mit Kali oder Natron verschmolzen, besonders bei höherer Temperatur, Resorcin, daher ist die Kalischmelze zu Ortsbestimmungen nicht brauchbar (S. 136). Technisch bereitet man das Resorcin aus m-Benzoldisulfosäure (J. pr. Ch. [2] 20, 319).

**Eigenschaften und Verhalten.** Das Resorcin krystallisirt

in rhombischen Prismen oder Tafeln. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich, nicht aber in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es schmeckt intensiv süß. Seine wässrige Lösung wird durch Bleiacetat nicht gefällt: Unterschied von Brenzcatechin.

Durch Natriumamalgam wird Resorcin in *Dihydroresorcin* (A. 278, 20) oder *m-Diketoexamethylen* (B. 27, 2129) verwandelt, durch Brom in Wasser zu *Tribromresorcin*, Schmp. 111<sup>0</sup>, Chlor in Eisessig führt es schliesslich in *Heptachlorresorcin* über (S. 29) (B. 26, 498), das sich leicht aufspalten lässt. Durch Schmelzen mit Natron geht es in Phloroglucin, Brenzcatechin und *Diresorcin*  $(HO)_2C_6H_3-C_6H_3(OH)_2$  über (B. 26, R. 233).

Erhitzt man Resorcin mit Phtalsäureanhydrid, so entsteht *Fluorescein*; aus Resorcin und Natriumnitrit entsteht ein tiefblauer Farbstoff, der durch Säuren roth gefärbt wird: der Indicator *Lacmoïd* (B. 17, 2617; 18, R. 126); mit salpetrige Säure enthaltender Salpetersäure die Farbstoffe *Resorufin* (s. d.) und *Resazurin* (s. d.), Abkömmlinge des *Phenoxazins* (s. d.) (B. 23, 718). Durch Einwirkung von Diazosalzen auf wässrige oder alkalische Resorcinlösung entstehen Azofarbstoffe und Disazofarbstoffe, mit Diazobenzolnitrat oder -chlorid: *Benzolazoresorcin*  $(C_6H_5N_2)C_6H_3(OH)_2$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Dibenzol-disazoresorcin*  $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)_2$  (B. 15, 2816; 16, 2858; 17, 880); mit dem Diazochlorid des Amidoazobenzols: *Azobenzolazoresorcine*  $C_6H_5N_2.C_6H_4N_2.C_6H_3(OH)_2$  (B. 15, 2817).

Aether und Ester. Monomethyläther, Sdep. 243<sup>0</sup> (B. 16, 151). Dimethyläther, Sdep. 214<sup>0</sup> (B. 10, 868). Diacetyler, Sdep. 278<sup>0</sup> (B. 16, 552). Dikohlensäureester  $C_6H_4(OCO_2C_2H_5)_2$ , Sdep. 300<sup>0</sup> (B. 13, 697). Dibenzoat, Schmp. 117<sup>0</sup> (A. 210, 256). Das Resorcin verbindet sich mit Zuckerarten unter dem Einfluss von Salzsäure (B. 27, 1356).

v-Dinitroresorcin  $(NO_2)_2[2,4]C_6H_2[1,3](OH)_2$ , Schmp. 115<sup>0</sup>, durch Einwirkung von Salpetersäuredämpfen auf Resorcin. Iso-dinitroresorcin, *Styphninsäure*, *Oxypikrinsäure*  $(NO_2)_2[4,6]C_6H_2[1,3](OH)_2$ , Schmp. 212<sup>0</sup>.

Trinitroresorcin  $(NO_2)_3[2,4,6]C_6H[1,3](OH)_2$ , Schmp. 175<sup>0</sup>, entsteht durch Einwirkung kalter Salpetersäure auf Resorcin und verschiedene Gummiharze, wie *Galbanum* u. a. m., ferner durch Nitriren von m-Nitrophenol und verschiedenen Dinitrophenolen. Durch Eisenvitriol und Kalkwasser entsteht eine grüne Färbung (Pikrinsäure: blutroth). Diaethylester Schmp. 120<sup>0</sup>.

**Homologe Resorcine.** Von den nachfolgenden Körpern ist das weiter unten eingehender abgehandelte Orcin bei weitem am wichtigsten:

		Schmp.	Sdep.
Orcin . . . . .	$CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$	107 <sup>0</sup>	289 <sup>0</sup> .
Kresorcin . . . . .	$CH_3[1]C_6H_3[2,4](OH)_2$	104 <sup>0</sup>	269 <sup>0</sup> (B. 19, 136).
2,6-Dioxytoluol . . . . .	$CH_3[1]C_6H_3[2,6](OH)_2$	64 <sup>0</sup>	— (B. 17, 1963).
2,4-Dioxy-m-xylo . . . . .	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[2,4](OH)_2$	147 <sup>0</sup>	149 <sup>0</sup> (B. 23, 3114).
m-Xylorcin . . . . .	$(CH_3)_2[1,3]C_6H_2[4,6](OH)_2$	125 <sup>0</sup>	277 <sup>0</sup> (B. 19, 2318).
$\beta$ -Orcin . . . . .	$(CH_3)_2[1,4]C_6H_2[3,5](OH)_2$	163 <sup>0</sup>	279 <sup>0</sup>
Mesorcin . . . . .	$(CH_3)_3[1,3,5]C_6H(OH)_2$	149 <sup>0</sup>	275 <sup>0</sup> (A. 215, 100).
Di-tertiär-amylresorcin	$(C_5H_{11})_2C_6H_2[1,3](OH)_2$	89 <sup>0</sup>	— (B. 25, 2653).

Orcin  $CH_3[1]C_6H_3[3,5](OH)_2$  ist das wichtigste der sechs der Theorie nach denkbaren und bekannten Dioxytoluole (B. 15, 2995); es findet sich in vielen Flechten der Gattung *Rocella* und *Lecanora*



theils in freiem Zustand, theils als *Orcincarbonsäure* oder *Orsellinsäure*, theils als *Erythrin* oder *Diorsellinsäure-erythritester* (I, 500). Es wird aus der Orsellinsäure durch trockene Destillation, oder durch Kochen mit Kalk erhalten.

Orcin entsteht auch durch Schmelzen von Aloëextract mit Aetzkali. Ferner ist Orcin aus 3,5-Dinitro-p-toluidin und aus anderen Toluolderivaten unter Ersatz der substituierenden Gruppen durch Hydroxylgruppen erhalten worden (B. 15, 2990). Orcin bildet sich bei der Destillation von s-dioxyphenylessigsäurem Silber  $(\text{HO})_2[3,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Ag}$  (B. 19, 1451) und beim Erhitzen von Dehydracetsäure (I, 501) mit concentrirter Natronlauge (B. 26, R. 316).

Orcin krystallisirt mit  $11\text{H}_2\text{O}$  in farblosen, sechsseitigen Prismen. Löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und schmeckt süsslich. Es schmilzt wasserhaltig gegen  $56^\circ$ , verliert allmählich das Krystallwasser und schmilzt wasserfrei bei  $107^\circ$ ; siedet bei  $290^\circ$ . Die wässrige Lösung wird durch Bleiacetat gefällt; durch Eisenchlorid wird sie *blauriolett* gefärbt. Bleichkalklösung bringt eine bald verschwindende dunkelviolette Färbung hervor. Mit Diazokörpern bildet es Azofarbstoffe und enthält daher die 2 OH Gruppen in der Metastellung (S. 83). Mit Phtalsäureanhydrid bildet es kein Fluorescein (S. 149). Durch Behandlung mit Chlor in Eisessig entsteht Trichlororcin, Schmp.  $127^\circ$ , mit Chlor in Chloroform Pentachlororcin oder [1,3,5]-Diketomethylpentachlor-R-hexen (B. 26, 317) (S. 29).

Lässt man die ammoniakalische Lösung des Orcins an der Luft stehen, so geht es in Orcein  $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_7$  (B. 23, R. 647) über, das sich als rothbraunes, amorphes Pulver ausscheidet. Es löst sich in Alkohol und Alkalien mit dunkelrother Farbe und wird durch Säuren wieder gefällt. Mit Metalloxyden gibt es rothe Lackfarben. Das Orcein bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen *Orseillefarbstoffs*, auch *Persio*, *Cudbear*, franz. *Purpur* genannt, welcher aus denselben Flechten wie das Orcin durch Einwirkung von Ammoniak und Luft gewonnen wird. Der Lackmus wird ebenfalls aus Flechten: *Rocella* und *Leconora*, durch Einwirkung von Ammoniak und Kaliumcarbonat gewonnen. Die concentrirte blaue Lösung des entstehenden Kaliumsalzes bildet mit Kreide oder Gyps gemengt den käuflichen *Lackmus*.

*Isorcin*, *Kresorcin* oder  $\gamma$ -*Orcin*, aus 2,4-Toluoldisulfosäure mit Kalium s. w.  $p$ -Xylolorcin oder  $\beta$ -*Orcin*, aus  $m$ -Dinitro-p-xylol, färbt sich in ammoniakhaltiger Luft rasch roth. Es ist aus verschiedenen Flechtensäuren, wie *Usninsäure*, durch Destillation erhalten worden.

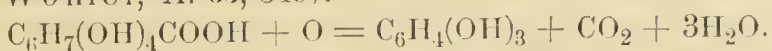
*Mesorcin* oder *Dioxymesitylen* entsteht aus Dinitromesitylen.

**Hydrochinongruppe.** Die  $p$ -Dioxybenzole werden gewöhnlich Hydrochinone genannt, weil sie leicht durch Reduction der  $p$ -Chinone erhalten werden und ebenso leicht schon durch Oxydation mit Eisenchlorid in Chinone übergehen.

**Hydrochinon**,  $p$ -*Dioxybenzol*  $\text{C}_6\text{H}_4[1,4](\text{OH})_2$ , Schmp.  $169^\circ$ , wurde zuerst bei der trockenen Destillation der *Chinasäure* (s. d.) und



beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd beobachtet (Wöhler, A. **65**, 349):



Es entsteht durch Spaltung des Glucosids *Arbutin* (s. d.) neben Glucose. Ferner bildet es sich bei der elektrolytischen Oxydation einer mit Schwefelsäure angesäuerten alkoholischen Benzollösung (B. **27**, 1942), aus p-Jodphenol beim Schmelzen mit Kalihydrat bei  $180^\circ$ , aus [2,5]-Oxysalicylsäure, aus p-Amidophenol und in kleinen Mengen bei der Destillation bernsteinsaurer Salze.

Man stellt das Hydrochinon durch Reduction von Chinon mit schwefeliger Säure dar, entzieht es der wässerigen Flüssigkeit mit Aether und krystallisirt aus heissem, etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser unter Reinigung mit Thierkohle um (B. **19**, 1467).

Das Hydrochinon ist dimorph, es sublimirt in monoklinen Blättchen und krystallisirt in hexagonalen Prismen; rasch erhitzt zersetzt es sich. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Mit  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  bildet es krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Ammoniak färbt die wässrige Lösung rothbraun. Bleiacetat fällt die Hydrochinonlösung nur bei Gegenwart von Ammoniak. Durch Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wird das Hydrochinon in Chinon übergeführt, als Zwischenproduct entsteht *Chinhydron* (S. 157). Mit Hydroxylamin bildet Hydrochinon, ebenso wie Chinon: *Chinondioxim* (S. 161) (B. **22**, 1283). Hydrochinon findet als „Entwickler“ in der Photographie Verwendung und als antifermentatives und antipyretisches Mittel in der Therapie.

Aether. Methylhydrochinon  $\text{CH}_3\text{O}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{OH}$ , Schmp.  $53^\circ$ , Sdep.  $247^\circ$ , aus *Methylarbutin* (s. o.), aus Hydrochinon mit Aetzkali und Jodmethyl oder methylschwefelsaurem Kali (B. **14**, 1989). Dimethyläther, Schmp.  $56^\circ$ , Sdep.  $205^\circ$ . Aethyläther, Schmp.  $66^\circ$ , Sdep.  $246^\circ$ . Diaethyläther, Schmp.  $71^\circ$ .

Hydrochinoubischlorphosphin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OPCl}_2)_2$ , Schmp.  $65^\circ$ , Sdep.  $200^\circ$  (65 mm) und Hydrochinoubisoxychlorphosphin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OPOCl}_2)_2$ , Schmp.  $123^\circ$ , Sdep.  $270^\circ$  (70 mm) (B. **27**, 2568).

Hydrochinoudiacetat  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOCH}_3)_2$ , Schmp.  $123^\circ$ . Hydrochinoudibenzoat  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCOC}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $199^\circ$ .

Homologe Hydrochinone wurden meist durch Einwirkung von  $\text{SO}_2$  auf die homologen Chinone erhalten. Toluhydrochinon entsteht auch aus  $\beta$ -Tolylhydroxylamin (S. 54). Das Hydro-p-xylochinon führt ausserdem den Namen *Hydrophloron*. Das Dimethylhydrothymochinon, Sdep.  $249^\circ$ , findet sich im ätherischen Oel von *Arnica montana* (A. **170**, 363). Das Di-tertiär-amyhydrochinon entsteht aus Hydrochinon und Isoamylen mit Eisessig und Schwefelsäure (B. **25**, 2650).

	Schmp.
Hydrotoluchinon . . . $\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3[2,5](\text{OH})_2$ , B. <b>15</b> , 2981).	$124^\circ$ (A. <b>215</b> , 159;
Hydro-o-xylochinon . . . $(\text{CH}_3)_2[1,2]\text{C}_6\text{H}_2[3,6](\text{OH})_2$	$121^\circ$ (B. <b>18</b> , 2673).
Hydro-m-xylochinon . . . $(\text{CH}_3)_2[1,3]\text{C}_6\text{H}_2[2,5](\text{OH})_2$	$150^\circ$ (B. <b>18</b> , 1151).
Hydro-p-xylochinon . . . $(\text{CH}_3)_2[1,4]\text{C}_6\text{H}_2[2,5](\text{OH})_2$	$212^\circ$ (A. <b>215</b> , 169).
Hydro-enmochinon . . . $(\text{CH}_3)_3[1,2,4]\text{C}_6\text{H}[3,6](\text{OH})_2$	$169^\circ$ (B. <b>18</b> , 1152).
Hydro-thymochinon . . . $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)[1,4]\text{C}_6\text{H}_2[2,5](\text{OH})_2$	$139^\circ$ Sdep. $290^\circ$ .
Di-tert.-amyhydrochinon $(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{C}_6\text{H}_2[1,4](\text{OH})_2$	$185^\circ$ .

**Substituirte Hydrochinone.** Durch Einwirkung von conc. Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf p-Chinon wurden Monochlor- und Monobromhydrochinon erhalten (B. **12**, 1504), aus Monochlorchinon: Dichlorhydrochinon u. s. w. (A. **210**, 153). Di-, Tri- und Tetrachlorhydrochinon entstehen aus dem entsprechenden gechlorten Chinon mit  $\text{SO}_2$ .

Monochlor-	Schmp. $104^0$ ;	Monobrom-	Schmp. $110^0$
[2,5]-Dichlor-	" $166^0$ ;	[2,5]-Dibrom-	" $186^0$
[2,6]-Dichlor-	" $158^0$ ;	[2,6]-Dibrom-	" $163^0$
Trichlor-	" $134^0$ ;	Tribrom-	" $136^0$
Tetrachlor-	" $232^0$ ;	Tetrabrom-	" $244^0$ .

Durch Nitriren des Diaethyläthers und des Diacetates des Hydrochinons entstehen [1,3]-Dinitro- und [2,5]-Dinitrodiaethylhydrochinon, Schmp.  $233^0$  und  $176^0$  (A. **215**, 149), die in dasselbe Trinitrodiaethylhydrochinon, Schmp.  $130^0$  übergehen, und [2,5]-Dinitrohydrochinondiacetat, Schmp.  $96^0$ . Letztere Verbindung tauscht leicht eine  $\text{NO}_2$  Gruppe gegen  $\text{NHC}_6\text{H}_5$  aus (B. **24**, 3824).

Nitrohydrochinon, Schmp.  $133^0$ , aus Nitrophenol mit überschwefelsaurem Ammoniak (J. pr. Ch. [2] **48**, 179). Dinitrohydrochinon aus Dinitroarbutin und aus Dinitrohydrochinondiacetat. Durch Reduction wurden aus den Nitroverbindungen Amidhydrochinone erhalten (B. **22**, 1656; **23**, 1211). 1,4-Diamidhydrochinon entsteht aus dem Dioxim des 2,5-Dioxychinons (S. 159).

Dichlorhydrochinondisulfosäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ , aus Tetrachlorchinon und Kaliumdisulfit (A. **114**, 324). Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid indigoblan gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge geht sie unter Oxydation durch Luftsauerstoff in *Euthiochronsäure* (S. 159) über.

### Dreiwertilige Phenole.

Die drei isomeren Trioxybenzole sind in dem Pyrogallol, Phloroglucin und Oxyhydrochinon bekannt.

**Pyrogallol**, *Pyrogallussäure*  $\text{C}_6\text{H}_3[1,2,3](\text{OH})_3$ , Schmp.  $132^0$ , entsteht unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  aus der Gallussäure oder Pyrogallolcarbon-säure  $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_2[3,4,5](\text{OH})_3$  beim Erhitzen für sich, wie Scheele zuerst 1786 beobachtete, oder besser beim Erhitzen mit Wasser auf  $210^0$ ; ferner aus den zwei p-Chlorphenol-disulfosäuren und aus *Hämatoxylin* beim Schmelzen mit Kalihydrat. Es bildet weisse glänzende Blättchen oder Nadeln. Löst sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol und Aether. Die alkalische Lösung absorbiert sehr energisch Sauerstoff (B. **14**, 2666), bräunt sich und zersetzt sich in  $\text{CO}_2$ , Essigsäure und braune Substanzen. Es dient in der Gasanalyse zur Bestimmung des Sauerstoffs. Das Pyrogallol reducirt rasch Silber, Quecksilber und Gold aus ihren Salzen, indem es zu Essigsäure und Oxalsäure oxydirt wird.

Durch oxydhaltiges Eisenvitriol wird die Lösung blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Essigsäures Blei giebt einen weissen Niederschlag von  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2\text{OPbOH}$ . In wässriger oder alkoh. Lösung wird Pyrogallol durch Jodlösung purpurroth gefärbt; in gleicher Weise reagiren Gallussäure und Tannin.



Dimethyäther, Schmp.  $51^{\circ}$ , Sdep.  $252^{\circ}$ , im Buchenholzkreosot (B. 11, 333). Durch Oxydationsmittel wird er zu *Coerulignon* (s. d.), einem Diphenylderivat, oxydirt. Trimethyläther, Schmp.  $47^{\circ}$ , Sdep.  $235^{\circ}$  (B. 21, 607, 2020). Aethyl-, Diaethyl- und Triäethyläther schmelzen bei  $95^{\circ}$ ,  $79^{\circ}$  und  $39^{\circ}$ .

Das syrupöse Dimethylacetat giebt mit Chromsäure ein Chinon  $C_6H_2(OCH_3)_2O_2$ , das Triacetat krystallisirt.

Trichlorpyrogallol  $C_6Cl_3(OH)_3$  schmilzt unter Zersetzung bei  $177^{\circ}$  (B. 20, 2035).

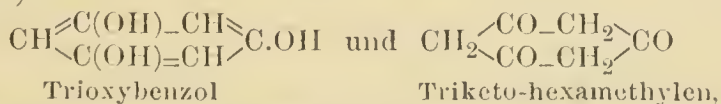
Tribrompyrogallol  $C_6Br_3(OH)_3$ , aus Pyrogallol mit Brom, geht mit Brom erwärmt in Xanthogallol  $C_{18}H_4Br_{11}O_6$ , Schmp.  $122^{\circ}$ , über (A. 245, 335).

Methyl-pyrogalloldimethyläther  $CH_3C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ , Schmp.  $36^{\circ}$ , Sdep.  $265^{\circ}$ , findet sich im *Buchenholzkreosot* (B. 12, 1371). Methyl-[3,4,5]-pyrogallol-[4,5]-dimethyläther, Iridol, Schmp.  $57^{\circ}$ , Sdep.  $249^{\circ}$ , aus *Iridinsäure*  $CO_2H.CH_2C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$  durch Destillation (B. 26, 2018). Propylpyrogalloldimethyläther, *Pikamar*  $C_3H_7.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ , Sdep.  $245^{\circ}$ , wurde von Reichenbach im Buchenholzkreosot entdeckt (B. 11, 329).

**Phloroglucin**  $C_6H_3[1,3,5](OH)_3$  schmilzt rasch erhitzt bei  $218^{\circ}$ . Es wurde 1855 von Hlasiwetz durch Spaltung von *Phloretin* (s. d.) zuerst erhalten und entsteht auch aus *Quercetin*, *Hesperidin* und anderen *Glycosiden* (s. d.). Es bildet sich beim Verschmelzen verschiedener Harze, wie Catechin, Kino, Gummigutt, Drachenblut und anderen mit Kali. Durch Schmelzen mit Natron wird Phloroglucin aus Resorcin (S. 148) dargestellt (B. 14, 954; 18, 1323), sowie aus Orcin (S. 149) und Benzoltrisulfosäure (S. 123) gewonnen. *Phloroglucintricarbonsäureester* (s. d.) geht beim Verseifen unter Abgabe von  $3CO_2$  in Phloroglucin über (B. 18, 3454).

Das Phloroglucin krystallisirt mit  $2H_2O$  in grossen Prismen, die an der Luft verwittern. Bei  $100^{\circ}$  verliert es alles Krystallwasser, schmilzt bei  $218^{\circ}$  und sublimirt. Es schmeckt süsslich und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett blau gefärbt und giebt mit Bleiacetat eine Fällung. Beim Einleiten von Chlor in die wässrige Lösung wird Phloroglucin in *Dichloressigsäure* und *Tetrachloraceton* gespalten (S. 30); als Zwischenproduct entsteht zunächst *Hexachlortriketo-R-hexylen*. Ueber die Einwirkung von Brom s. B. 23, 1707. Durch Reduction wird das Phloroglucin in *Phloroglucit* (s. d.) oder sym. *Trioxyhexamethylen* (B. 27, 357) übergeführt.

Das Phloroglucin verhält sich seinen meisten Reactionen nach, so mit Phenylecyanat (B. 23, 269), wie ein dreiwertiges Phenol  $C_6H_3(OH)_3$ ; andererseits bildet es mit 3 Mol. Hydroxylamin ein Trioxim (s. u.) und könnte daher als ein Triketon, als *Triketo-hexamethylen* aufgefasst werden (B. 19, 159):



wenn sein Verhalten als Trioxybenzol nicht bekannt wäre. Zur Erklärung der Trioximbildung könnte man annehmen, dass die [1,3,5]-Trioxybenzolformel die labile Pseudoform (I, 46) des Phloroglucins sei. Nothwendig ist diese Annahme nicht. Man kann sich auch vorstellen, dass sich das



Hydroxylamin zunächst an die doppelte Bindung des Trioxybenzolringes anlagert und hierauf die Abspaltung der drei Mol. Wasser erfolgt.

Normale Phloroglucinäther. Trimethyläther, Schmp.  $52^{\circ}$ , Sdep.  $255^{\circ}$  und Triäthyläther, Schmp.  $43^{\circ}$ , entstehen durch Erhitzen der alkoh. Lösungen des Phloroglucins mit HCl und dann mit Jodmethyl und Kali (B. 21, 603), der Trimethyläther auch aus *Methythydrocotoin* mit Kali (B. 26, 784). Phloroglucintriacetat, Schmp.  $105^{\circ}$ . Einwirkung von Phloroglucin auf Zuckerarten s. B. 28, 24. Trinitrosophloroglucin  $C_6(NO)_3(OH)_3$  (B. 11, 1375). Trinitrophloroglucin  $C_6(NO_2)_3(OH)_3$ . Triamidophloroglucin  $C_6(NH_2)_3(OH)_3$  liefert beim Kochen mit  $MnO_2$  und Soda *Krokonsäure* (B. 26, 2185).

Behandelt man das Phloroglucin mit  $CH_3J$  und alkoholischem Kali, so entsteht schliesslich Hexamethylphloroglucin oder Hexamethyltriketoexamethylen  $C_6(CH_3)_6O_3$ , Schmp.  $80^{\circ}$ , Sdep.  $248^{\circ}$ , es wird durch ranchende Salzsäure gespalten in Di-isopropylketon und Isobuttersäure (B. 23, R. 462).

Phloroglucintrioxim  $C_6H_6(NO)_3$ , Krystallpulver, das bei  $155^{\circ}$  explodiert. Phenylhydrazin addirt sich an Phloroglucin, ähnlich wie an Oxal-essigester und Dioxobernsteinsäureester (S. 108).

Oxyhydrochinone werden durch Reduction von Chinonen erhalten. Das Oxyhydrochinon  $C_6H_3[1,2,4](OH)_3$ , entsteht neben Tetra- und Hexaoxydiphenyl beim Schmelzen von Hydrochinon mit Kalihydrat (B. 18, R. 24). Es ist krystallinisch, in Wasser und Aether sehr leicht löslich und färbt sich in wässriger Lösung rasch dunkel. Schmilzt bei  $140.5^{\circ}$ . Durch Eisenchloridlösung wird es dunkel grünbraun gefärbt. Sein Triäthyläther  $C_6H_3(O.C_2H_5)_3$  entsteht aus Triäthoxybenzoësäure (aus Aesculetin) und durch Aethylierung von Aethyloxyhydrochinon und schmilzt bei  $34^{\circ}$  (B. 20, 1133). Der Trimethyläther  $C_6H_3(O.CH_3)_3$ , aus *Methoxychinon* (S. 158), siedet bei  $247^{\circ}$ .

**Vierwerthige Phenole.** Von den drei denkbaren isomeren Tetraoxybenzolen sind das sym. und das as. Tetraoxybenzol in freiem Zustand bekannt; das dritte hat man in Form einfacher Aether aus Pflanzenstoffen bereitet.

1) **Apionol**,  $\gamma$ -Tetraoxybenzol, [*Phentetrot*] wurde als Dimethylapionol  $C_6H_2[1,2,3,4](OCH_3)_2(OH)_2$ , Schmp.  $106^{\circ}$ , Sdep.  $298^{\circ}$  aus der *Apiotsäure* durch Kalihydrat erhalten. Tetramethylapionol  $C_6H_2(OCH_3)_4$ , Schmp.  $81^{\circ}$ . 1,2-Methylen-3,4-dimethylapionol, *Apion*  $C_6H_2(O_2:CH_2)(OCH_3)_2$ , Schmp.  $69^{\circ}$ , aus *Apiolsäure* oder *Apioncarbonsäure* durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (B. 24, 2608).

1-n-Propyl-2,3,4,5-tetraoxybenzol entsteht als Methylendimethyläther, *Dihydroapiol*, Schmp.  $25^{\circ}$ , Sdep.  $292^{\circ}$ , durch Reduction von *Isapiot*.

2) as-Tetraoxybenzol  $C_6H_2[1,2,3,5](OH)_4$ , aus Iretol mit Salzsäure bei  $150^{\circ}$ , amorphe, glasartige Masse. Der 1,3-Dimethyläther, Schmp.  $158^{\circ}$ , entsteht aus dem 1,3-Dimethoxy-2,5-chinon (S. 159) durch Reduction. Tetramethyläther, Schmp.  $47^{\circ}$ , Sdep.  $271^{\circ}$  (B. 23, 2291). Einer seiner Monomethyläther ist das Iretol  $CH_3O.C_6H_2(OH)_3$ , Schmp.  $186^{\circ}$ , das sich neben *Iridinsäure* aus *Irogenin* mit Kali bildet (B. 26, 2015).

3) s-Tetraoxybenzol  $C_6H_2[1,2,4,5](OH)_4$ , Schmp.  $215-220^{\circ}$ , entsteht aus 1,4-Dioxy-2,5-chinon (S. 159), durch Reduction mit Zinnchlorür. Tetraäthyläther, Schmp.  $217^{\circ}$  (B. 21, 3374).

Dichlortetraoxybenzol, *Hydrochloranitsäure*  $C_6Cl_2(OH)_4$  aus Chloramilsäure (S. 159) mit warmer, wässriger schweflicher Säure (A. 146, 32)

Amido-s-tetraoxybenzol aus Nitrodioxychinon mit Zinnchlorür, ebenso Nitro-amido-s-tetraoxybenzol und Diamido-s-tetraoxybenzol (B. 18, 502) aus Nitranilsäure (S. 159). Die Diamidoverbindung liefert beim Kochen mit Kali: Ammoniak und *Krokonsäure* (S. 160); durch Oxydation geht sie in *Di-amidodioxychinon* (S. 159) über.

Hydroenthiochronsäure Alkalisalze s. Enthiochronsäure S. 159.

**Fünfwertige Phenole** sind noch nicht bekannt geworden, wohl aber hat man in dem *Quercit*, der bei den Cyclohexanabkömmlingen abgehandelt wird, das *Pentoxyhexahydrobenzol* kennen gelernt.

**Sechswerthige Phenole.** Bei den Benzolringbildungen (S. 25) wurde die merkwürdige Erscheinung des Hexaoxybenzolkaliums oder Kohlenoxydkaliums (1834 von Liebig entdeckt, A. 11, 182) beim Leiten von Kohlenoxyd über erhitztes Kalium angeführt, die Nietzki und Benkiser 1885 erwiesen. Durch Einwirkung von Salzsäure auf die frisch bereitete Reactionsmasse aus Kohlenoxyd und Kalium entsteht

Hexaoxybenzol  $C_6(OH)_6$ , das sich auch aus Trichinoyl (S. 160) durch Reduction mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet und in feinen grauweißen Nadeln abscheidet. Die Nadeln färben sich an der Luft rothviolett, sind nicht schmelzbar und zersetzen sich erst gegen  $200^0$ . Durch conc. Salpetersäure wird es zu Trichinoyl oxydirt. Beim Erhitzen mit Essigsäure und Natriumacetat entsteht die Hexaacetylverbindung  $C_6(O.C_2H_3O)_6$ , eine bei  $203^0$  schmelzende Krystallmasse (B. 18, 506).

## 8. Chinone.

Als Chinone bezeichnet man alle Verbindungen, bei denen zwei am Benzolkern stehende aromatische Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ersetzt sind. Der Ersatz findet entweder in o- oder in p-Stellung statt. Man unterscheidet Orthochinone und Parachinone, von denen die Parachinone für die einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe besonders kennzeichnend sind. Meta-chinone sind bis jetzt nicht bekannt geworden.

**Orthochinone.** Hierher gehören Tetrahalogensubstitutionsproducte des in freiem Zustande unbekannten o-Benzochinons: **Tetrachlor-o-benzochinon**  $C_6Cl_4[1,2]O_2$ , Schmp.  $131^0$ , und **Tetrabrom-o-benzochinon**  $C_6Br_4[1,2]O_2$ , Schmp.  $150^0$ , entstehen durch Einwirkung von Cl oder Br auf Brenzcatechin (S. 147), gelöst in Eisessig (Zincke, B. 20, 1776).

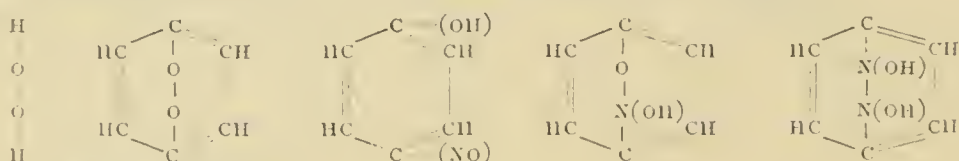
Homologe gechlorte Orthochinone bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf die entsprechenden Orthodiaminchlorhydrate. Die zunächst entstehenden o-Diketochloride lassen sich zu gechlorten o-Dioxybenzolen reduciren, die dann durch Oxydation die gechlorten o-Chinone geben (B. 27, 560).

**Parachinone.** Die Constitution der wahren Chinone oder Parachinone der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist nicht sicher festgestellt. Man betrachtet dieselben entweder als Benzolderivate und nimmt alsdann die Sauerstoffatome untereinander gebunden an, oder als p-Dihydrobenzolderivate mit zwei Ketongruppen.

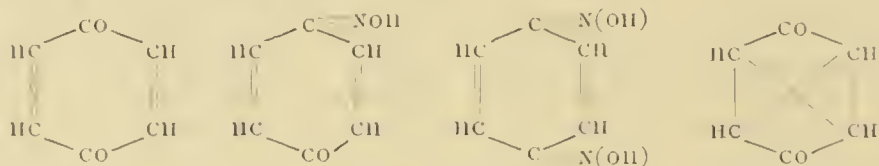
Die erste Anschauung vergleicht die Parachinone, die in der That kräftige Oxydationsmittel sind, mit den Superoxyden. Bei der Reduction



gehen die Parachinone nicht in p-Diglycole der p-Dihydrobenzole, sondern in p-Dioxybenzole, in die sog. Hydrochinone, in wahre Benzolderivate über. Auch durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  wird jedes Sauerstoffatom durch ein Chloratom ersetzt. Der Hyperoxydformel der Parachinone steht die p-Diketoneformel gegenüber, für welche die Bildung eines Monoxims und eines Dioxims als Grund angeführt wird, sowie die Addition von 2Br und 4Br an Parachinon (J. pr. Ch. [2] **42**, 61; B. **23**, 3141). Als Chinonmonoxim fassen die meisten Chemiker das Nitrosophenol (S. 139) auf. Phenylhydrazine der p-Chinone hat man nicht erhalten können, da das Phenylhydrazin von den p-Chinonen oxydirt wird (B. **18**, 786). Die verschiedenen Formeln für das gewöhnliche Chinon und seine Oxime sind folgende:



Hyperoxydformel

(1867 Graebe, Z. f. Ch. N. F. **3**, 39)

Ketonformel

Chinonmonoxim

Chinondioxim

Ketonformel

(Fittig, A. **180**, 23) Nitrosophenol(Claus, J. pr. Ch. [2] **37**, 461)

Trotzdem die zweite Reihe von Formeln, welche zur Zeit vor der ersten Reihe bevorzugt wird, die Chinone als dihydroaromatische Verbindungen erscheinen lässt, schien es zweckmässig, die Chinone im Anschluss an die Oxybenzole, mit denen sie genetisch eng verknüpft sind, abzuhandeln.

**Chinon**, Benzochinon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ , Schmp.  $116^\circ$ , ist zuerst 1838 von Woskresensky durch Oxydation von *Chinasäure* (s. d.), einer Hexahydrotetraoxybenzoësäure, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure erhalten worden. Woskresensky nannte den Körper *Chinoyl*, den Namen Chinon schlug Berzelius vor (Berz. Jahresb. **19**, 407).

Das Chinon entsteht aus Hydrochinon oder p-Dioxybenzol (S. 150) mit Eisenchlorid und aus vielen p-Derivaten des Benzols durch Oxydation, meist mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, so aus p-Phenylendiamin, Sulfanilsäure, p-Amidoazobenzol, p-Amidophenol, p-Phenolsulfosäure, p-Diamidodiphenyl oder Benzidin. Man stellt es durch Oxydation von Anilin mit Natriumdichromat und Schwefelsäure dar nach Nietzki's Vorschrift (B. **20**, 2283). Auch durch Oxydation von *Chinit* (s. d.) ist es erhalten worden.

Das Chinon krystallisirt in goldgelben Prismen. Es riecht eigenthümlich durchdringend stechend und sublimirt leicht. Es greift die Haut an. Mit Wasserdampf ist es flüchtig und in warmem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Sonnenlicht wird es verändert, mit Benzaldehyd geht es im Sonnenlicht in *Dioxybenzophenon* (s. d.)



über (vgl. I, 68). Schweflige Säure oder Zink und Salzsäure reduciren es zunächst zu Chinhydron, einem Additionsproduct von Chinon und Hydrochinon, das mit nascirendem Wasserstoff Hydrochinon giebt.

Auch andere Phenole vereinigen sich leicht additionell mit Chinon (s. u.). Durch conc. Salpetersäure wird es in der Kälte gelöst, in der Wärme unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure zersetzt. Mit Brom vereinigt sich Chinon zu Chinondi- und Chinontetrabromid, Schmp.  $86^{\circ}$  und Schmp.  $170-175^{\circ}$ . Die dem Chinontetrabromid entsprechende Wasserstoffverbindung, das *p-Diketoheexamethylen* (s. d.), ist von *Succinylbernsteinsäureester* (I, 435) ausgehend erhalten worden.

Phosphorpentachlorid verwandelt das Chinon in *p*-Dichlorbenzol (S. 43), Hydroxylaminchlorhydrat in *Chinonmonoxim* oder *Nitrosophenol* (S. 139) und *Chinondioxim* (S. 161). Durch Phenylhydrazin wird es zu Hydrochinon reducirt. Mit Anilin giebt das Chinon *Dianilidochinon*, *Dianilidochinonanil* und *Dianilidochinondianil*.

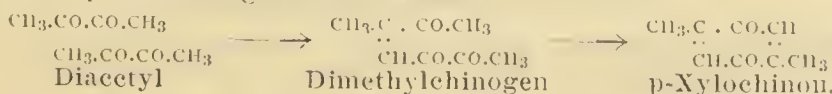
**Phenoladditionsproducte des Chinons** (A. 215, 134). *Phenochinon*  $C_6H_4O_2 \cdot 2C_6H_5OH$ , Schmp.  $71^{\circ}$ , bildet sich durch Addition von Chinon und Phenol. Es ist leicht flüchtig, krystallisirt in rothen Nadeln und wird durch Kalilauge blan, durch Barytwasser grün gefärbt.

*Chinhydron*  $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$  wird durch directe Vereinigung von Chinon mit Hydrochinon gebildet. Es entsteht als Zwischenproduct bei der Reduction von Chinon und bei der Oxydation von Hydrochinon, und wird durch fortgesetzte Oxydation in Chinon, durch Reduction schliesslich in Hydrochinon verwandelt. Es bildet grüne metallglänzende Krystalle, riecht chinonartig, schmilzt leicht und löst sich in Alkohol mit grüngelber Farbe. Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chinon und Hydrochinon.

Die Constitution dieser Verbindungen entspricht vielleicht den folgenden Formeln (B. 28, 1615):



**Homologe *p*-Chinone.** Die homologen *p*-Chinone entstehen 1) durch Oxydation der entsprechenden *p*-Dioxybenzole oder Hydrochinone, schon mit Eisenchlorid, der entsprechenden *p*-Diamine, *p*-Amidophenole, wie Amidthymol und mancher anderen zur Parareihe gehörigen Disubstitutionsproducte mit Eisenchlorid, Chromsäure oder Mangansuperoxyd und Schwefelsäure. 2) Aber auch Monosubstitutionsproducte der Alkylbenzole liefern besonders bei der Oxydation mit Chromsäure *p*-Chinone, vor allem Amido- und Oxyalkylbenzole oder Alkylphenole, so entsteht aus *o*-Toluidin: *Tolu-chinon*, aus Thymol und Carvacrol: *Thymochinon* oder *Thymoöl*. Manchmal wird sogar zu Gunsten der *p*-Chinonbildung eine Alkylgruppe verdrängt und durch Sauerstoff ersetzt, z. B. bei der Oxydation von Amidomesitylen (B. 18, 1150) zu *m*-Xylochinon und von Pseudocumidin zu *p*-Xylochinon. 3) *p*-Xylochinon und Durochinon wurden synthetisch durch Einwirkung von Alkalilauge auf die aliphatischen  $\alpha$ -Diketone: *Diacetyl* und *Acetylpropionyl* (I, 316; II, 25) gewonnen, wobei zunächst sog. *Chinogene* und dann die *p*-Chinone gebildet werden:



Das *p*-Xylochinon oder *Phloron* findet sich auch im Buchenholztheer.

Eigenschaften. Die homologen p-Chinone sind ihrem Urbilde, dem Benzochinon, sehr ähnlich. Sie sind ebenfalls gelb gefärbt, riechen ähnlich wie Chinon, sublimiren leicht und verhalten sich chemisch wie p-Benzochinon. Sie bilden Chinhydrone (S. 157), lassen sich durch schweflige Säure leicht zu p-Hydrochinonen (S. 151) reduciren, bilden mit Hydroxylamin: Nitrosophenole (S. 139) und Chinondioxime (S. 161) u. s. w.

Toluchinon	. .	$\text{CH}_3[1]\text{C}_6\text{H}_3[2,5]\text{O}_2$	. . .	Schmp. 67°.
o-Xylochinon	. .	$(\text{CH}_3)_2[1,2]\text{C}_6\text{H}_2[3,6]\text{O}_2$	. . .	„ 55°.
m-Xylochinon	. .	$(\text{CH}_3)_2[1,3]\text{C}_6\text{H}_2[2,5]\text{O}_2$	. . .	„ 102°.
p-Xylochinon	. .	$(\text{CH}_3)_2[1,4]\text{C}_6\text{H}_2[2,5]\text{O}_2$	. . .	„ 123°.
Pseudocumochinon		$(\text{CH}_3)_3[1,2,4]\text{C}_6\text{H}[3,6]\text{O}_2$	. . .	„ 110° (B. 27, 1430).
Darochinon	. .	$(\text{CH}_3)_4[1,2,4,5]\text{C}_6[3,6]\text{O}_2$	. . .	„ 111° (B. 21, 1420).
Thymochinon	. .	$(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)[1,4]\text{C}_6\text{H}_2[2,5]\text{O}_2$	. . .	„ 45°, Sdep. 232°.

Lässt man eine ätherische Lösung von Thymochinon im Sonnenlicht stehen, so scheidet sich Polythymochinon, Schmp. 200°, aus (B. 18, 3195).

**Halogensubstituirte Chinone** entstehen durch Substitution der Chinone und durch Oxydation halogensubstituierter Hydrochinone (S. 152).

Ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon: *Chloranil* genannt, goldglänzende Blättchen, entsteht aus vielen Benzolabkömmlingen, wie Anilin, Phenol, Isatin (s. d.), bei der Einwirkung von Chlor, oder Kaliumchlorat und Salzsäure. Das Chloranil wurde als Oxydationsmittel zur Darstellung von Farbstoffen verwendet. Man trennt Tri- und Tetrachlorchinon von einander unter Benutzung der Unlöslichkeit des Tetrachlorhydrochinons in Wasser. Aus dem Chlorhydrochinon gewinnt man durch Oxydation mit Salpetersäure die Chlorenchinone (A. 146, 9; 210, 145; 234, 14):

Monochlorchinon	Schmp. 57°;	Monobromchinon	Schmp. 55°,
[2,5]-Dichlorchinon .	„ 159°;	[2,5]-Dibromchinon .	„ 188°.
[2,6]-Dichlorchinon .	„ 120°;	[2,6]-Dibromchinon .	„ 122°.
Trichlorchinon .	„ 166°;	Tribromchinon .	„ 147°.
Tetrachlorchinon	subl.	Tetrabromchinon	subl.

Tetrachlorchinon geht mit  $\text{PCl}_5$  in phosphorhaltige Producte  $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{-OPOCl}_2(?)$  und dann in Hexachlorbenzol (S. 43) über (B. 24, 927). Es addirt 2 Chloratome und liefert *Hexachlor-p-diketo-R-hexen* (S. 29), das sich mit Natronlauge in Dichlormaleinsäure und Trichloräthylen spaltet. Mit Kalilauge liefern Trichlorchinon und Tetrachlorchinon: chloranilsaures Kalium (S. 159), Tribrom- und Tetrabromchinon: bromanilsaures Kalium.

Nitrochinon  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$ , Zersetzungspunkt 206°, gelbe schillernde Kryställchen, aus 2-Nitro-p-amidophenol  $\text{NO}_2[2]\text{C}_6\text{H}_3[4]\text{NH}_2[1]\text{OH}$  durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. Fast unlöslich in Wasser, mit dessen Dämpfen es nicht flüchtig ist, schwer löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform. Es färbt die Haut schwarz (B. 28, 1386).

**Amidochinone.** Aus der Chloranilsäure (s. d.) wurde das Chloranilamid  $\text{C}_6\text{Cl}_2(\text{NH}_2)_2\text{O}_2$  erhalten. Bei der Einwirkung von Anilin auf eine heisse alkoholische Lösung von Chinon bildet sich neben Hydrochinon: Dianilidochinon, Dianilidochinonanil und -dianil (S. 162) und 2,5-Dioxy-1,4-chinon (S. 159).

### Oxychinone und Polychinoyle.

**Benzoloxychinone.** Methoxychinon  $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$ , Schmp. 140°, entsteht aus o-Amidoanisol durch Oxydation mit Chromsäure. Chloranil-



aminsäure  $C_6Cl_2(NH_2)(OH)O_2$  aus Chloranil. 2,6-Dimethoxychinon  $(CH_3O)_2[2,6]C_6H_2O_2$ , Schmp.  $249^0$ , aus Trimethylpyrogallol und Trimethylphloroglucin (S. 154) durch Oxydation (B. 26, 784). 2,5-Dioxychinon  $(HO)_2[2,5]C_6H_2O_2$  entsteht aus Dioxychinoncarbonsäure (s. d.) durch Erhitzen mit Salzsäure, aus Diamidoresorcin durch Oxydation in alkoholischer Lösung (B. 21, 2374; 22, 1285) und aus Dianilidochinon mit verd. Schwefelsäure (B. 23, 904). Schwarzbraune Krystalle, die über  $185^0$  sublimiren. Durch Behandlung mit Zinnchlorür geht es in sym. Tetraoxybenzol (S. 154), mit Anilin in Dianilidochinon (s. o.) über.

Substitutionsproducte des 2,5-Dioxychinons sind von Tetrachlor- und Tetrabromchinon ausgehend erhalten worden, in denen zwei Halogenatome sich mit grösserer Leichtigkeit austauschen als Halogenatome der Halogenalkyle.

Chloranilsäure  $C_6Cl_2(OH)_2O_2$ , röthliche, glänzende Schuppen, wird durch Säuren aus dem chloranilsauren Kalium  $C_6Cl_2(OK)_2O_2 + H_2O$  abgeschieden, das in dunkelrothen, in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirt. Das chloranilsaure Kalium entsteht sowohl aus Tri- als aus Tetrachlorchinon beim Behandeln mit Kalilauge. Durch Einwirkung von unterchloriger Säure oder Chlor auf Chloranilsäure entstehen Tri- oder Tetrachlortetraketohexamethylen, die leicht unter Zwischenbildung unbeständiger Oxyssäuren in Trichlor- und Tetrachlortriketopentamethylen übergehen (B. 25, 827, 842).

Bromanilsäure  $C_6Br_2(OH)_2O_2$  entspricht der Chloranilsäure und liefert mit Brom ähnliche Umwandlungsproducte wie die Chloranilsäure (s. o.) mit Chlor.

Nitranilsäure  $C_6(NO_2)_2(OH)_2O_2$ , goldgelbe Nadeln, schmilzt im Krystallwasser, wird bei  $100^0$  wasserfrei und verpufft ohne zu schmelzen bei  $170^0$ . Sie wird aus Hydrochinon und Chinon durch salpetrige Säure, aus Chloranil mit Natriumnitrit, aus Terephtalsäure und Dioxychinonterephtalsäure durch rauchende Salpetersäure erhalten. Durch Reduction geht die Nitranilsäure in Diamidotetraoxybenzol (S. 155) über, das den Uebergang von dem Chloranil zu dem Trichinoyl (s. u.) und dem Hexaoxybenzolkalium ermöglicht (S. 160).

Amidoanilsäure, Diamidodioxychinon  $C_6(NH_2)_2(OH)_2O_2$ , rothblaue Nadeln, aus Diamidotetraoxybenzol (S. 155) durch Oxydation an der Luft oder durch salpetrige Säure (B. 21, 1850).

Enthiochronsäures Kali  $C_6(SO_3K)_2(OH)_2O_2$  s. Dichlordihydrochinondisulfosäure (S. 152).

Tetraoxychinon, früher Dihydrocarboxylsäure genannt,  $C_6(OH)_4O_2$ , schwarze Nadeln mit grünem Metallschimmer, entsteht aus Hexaoxybenzol durch Oxydation der wässerigen Lösung an der Luft (B. 18, 507, 1837) und aus Diamidodioxychinon (s. d.) beim Kochen mit Salzsäure, sowie aus Inosit (s. d.) mit conc. Salpetersäure. Es ist eine zweibasische Säure.

**Polychinoylverbindungen.** Wie bei dem Benzochinon (S. 156) erwähnt wurde, hatte Woskresensky diesen Körper ursprünglich *Chinoyl* genannt. In etwas anderem Sinne führten Nietzki und Benckiser diesen Namen ein, nämlich für die Chinongruppe  $O_2$ , als sie im Dioxydichinoylbenzol und im Trichinoylbenzol Körper entdeckten, die mehr als eine Chinongruppe  $O_2$  enthielten. Der Einfachheit wegen kürzten sie diese Namen ab in Dioxydichinoyl und Trichinoyl.

Dioxydichinoyl, Rhodizonsäure  $C_6(OH)_2O_2:O_2$ , entsteht durch Reduction von Trichinoyl mit wässriger schwefliger Säure (B. 18, 513). Es

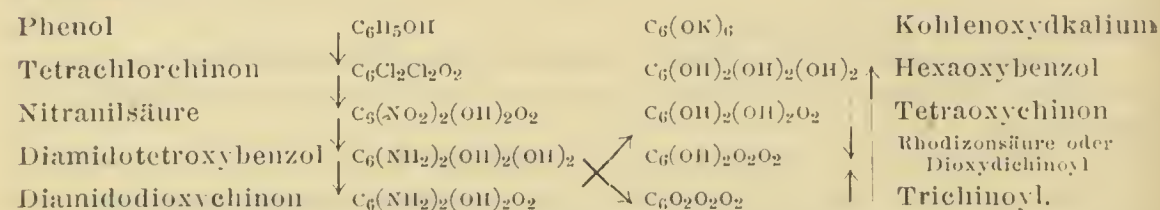


bildet farblose, in Wasser leicht lösliche und zersetzliche Blättchen. Das Kaliumsalz  $C_6(OK)_2O_2O_2$ , aus der Säure mit Potasche darstellbar, bildet sich auch durch Waschen von Kohlenoxydkalium (S. 155) mit Alkohol. Dunkelblaue in Wasser mit gelber Farbe lösliche Nadeln (B. 18, 1838).

Die Rhodizonsäure enthält wahrscheinlich die 4 Chinonsauerstoffatome an den benachbarten Kohlenstoffatomen 1,2,3,4 und nicht 1,2,4,5, was aus dem Verhalten ihres Spaltungsproductes, des Krokonsäuredihydräts (s. u.), folgt, das kein *Azin* bildet, und aus der Thatsache, dass die Rhodizonsäure mit einem o-Diamin wie Tolnylendiamin nur ein *Monazin* bildet. Bei 1,2,4,5-Stellung der Chinonsauerstoffatome hätte man erwarten müssen (B. 23, 3140), dass ein Diazin entstände.

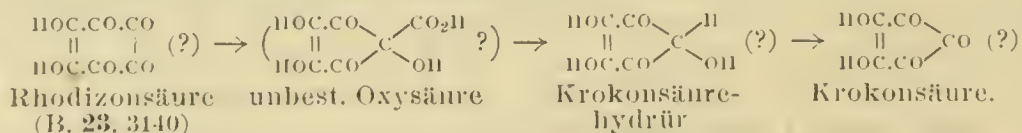
Trichinoyl  $C_6O_6 + 8H_2O$ , ist wahrscheinlich *Hexaketohexamethylen* (B. 20, 322). Es bildet sich bei der Oxydation von Dioxydichinoyl und Diamidotetraoxybenzol (S. 155) mit Salpetersäure. Weisses mikrokristallinisches Pulver (B. 18, 504). Es schmilzt gegen  $95^0$  und giebt Wasser und  $CO_2$  ab; ebenso zersetzt es sich beim Erwärmen mit Wasser auf  $90^0$ . Durch Reduction mit Zinnchlorür bildet es Hexaoxybenzol (S. 155), welches sich in alkalischer Lösung zu Tetraoxychinon  $C_6(O_2)(OH)_4$  oxydirt (s. o.).

Die genetischen Beziehungen des Kohlenoxydkaliums zu dem Phenol, wurden von Nietzki und Benckiser 1885 entdeckt. Vgl. das folgende Schema:



Anhang. Aus dem Trichinoyl und dem Dioxydichinoyl, sowie einigen hexasubstituirten Benzolderivaten, aus denen sich diese Polychinoylverbindungen leicht bilden, dem Hexaoxybenzol, dem Diamidotetraoxybenzol u. a. entstehen leicht pentacarbo-cyclische Verbindungen, die daher im Anschluss an die Polychinoyle abgehandelt werden sollen (S. 8, 9):

Krokonsäuresäurehydrür  $C_5H_4O_5$  bildet sich, wenn man die Rhodizonsäure mit überschüssiger Alkalilauge, oder die Krokonsäure mit Jodwasserstoffsäure behandelt. Sie ist durch ihr Baryumsalz  $C_5H_2BaO_5 + 2H_2O$  gekennzeichnet. Ihre Entstehung ist wohl auf den Zerfall einer unbeständigen Oxysäure zurückzuführen, die durch Einwirkung von Alkalilauge auf zwei miteinander verbundene CO Gruppen der Rhodizonsäure entsteht (vgl. Benzilsäureverschiebung I, 46; II, 28):



Krokonsäure  $C_5O_3(OH)_2 + 3H_2O$ , schwefelgelbe Blätter, sie verliert das Krystallwasser bei  $100^0$  und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie bildet sich durch alkalische Oxydation aus Hexaoxybenzol, Dioxydichinoyl, Diamidotetraoxybenzol u. a. m., wobei als Zwischenkörper Krokonsäurehydrür auftritt, das leicht in Krokonsäure selbst übergeht. Trichinoyl zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $CO_2$  und Krokonsäure:  $C_6O_6 + H_2O = C_5H_2O_5 + CO_2$ . Kaliumsalz  $C_5O_5K_2 + 3O_2O$  orangegelbe Nadeln, daher der Name von *zōōzos* Safran (Gmelin 1825).

**Leukonsäure**, [*Pentaketocyclopentan*]  $C_5O_5 + 4H_2O$ , kleine farblose Nadeln. Sie ist in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich. Die Leukonsäure wird durch Oxydation der Krokonsäure mit Salpetersäure und Chlor erhalten und wird durch schweflige Säure wieder zu Krokonsäure reducirt, sie steht zur Krokonsäure in demselben Verhältniss wie die Rhodizonsäure zum Trichinoyl. Pentoxim  $C_5(:NOH)_5$ , Zersetzungspunkt  $172^0$ , ist isomer mit Knallsäure, Cyansäure, Cyanursäure und geht durch Reduction in Pentamidopentol  $C_5H(NH_2)_5$  über (B. **22**, 916).

**Homologe Oxychinone** wurden aus halogensubstituirten homologen Chinonen mit Alkalilauge und aus Amido- oder Anilidochinonen durch Erhitzen mit alkoholischer Salzsäure oder Schwefelsäure dargestellt. Di-anilidotoluchinon, Schmp.  $232^0$ , giebt Anilidooxytoluchinon, Zersetzungspunkt  $250^0$  und Dioxytoluchinon  $CH_3C_6H(OH)_2O_2$ , Schmp.  $177^0$  (B. **16**, 1559).

Oxythymochinon  $(C_3H_7)(CH_3)C_6H(OH):O_2$ , Schmp.  $166^0$  aus Brom- oder Methyramidothymochinon. Dioxythymochinon, Schmp.  $213^0$  (B. **14**, 95).

Wahrscheinlich gehört auch die in der Wurzel von *Trixis pipit-zahuac* vorkommende Pipitzahoinsäure  $C_{15}H_{19}(OH):O_2$ , Schmp.  $103^0$ , zu den homologen einkernigen Oxychinonen. Sie erinnert in ihrem Verhalten an das Oxythymochinon. Oxypipitzahoinsäure  $C_9H_{18}:C_6(OH)_2:O_2$  (?), Schmp.  $138^0$  (A. **237**, 90).

### Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Chinone.

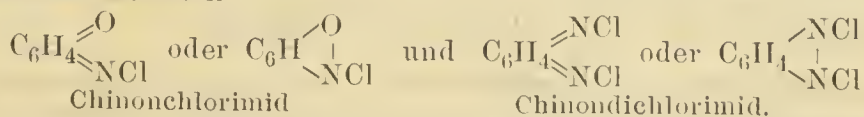
Die Chinonsauerstoffatome können durch  $N(OH)$ ,  $NCl$ ,  $NH$ ,  $NC_6H_5$  und ähnliche Gruppen vertreten werden.

**Chinondioxime.** Bei den p-Nitrosophenolen (S. 139) und bei der Erörterung der Fittig'schen Diketonformel für das p-Chinon wurde darauf hingewiesen, dass viele Chemiker in den p-Nitrosophenolen, die man auch aus den p-Chinonen durch Hydroxylaminchlorhydrat erhält, die Monoxime der p-Chinone sehen. In der That gehen die p-Nitrosophenole durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin in die p-Chinondioxime über. Natürlich kann man die beiden Körperklassen auch gemäss der Hyperoxydformel der p-Chinone constituirte auffassen (S. 156).

Die Chinondioxime geben mit Essigsäureanhydrid Diacetylverbindungen. Durch Oxydation an der Luft in alkalischer Lösung gehen sie in p-Dinitrosobenzole (S. 154), durch Salpetersäure in p-Dinitrobenzole (S. 151) über (B. **21**, 428).

p-Chinondioxim  $C_6H_4(N.OH)_2$  farblose oder gelbe Nadeln, zersetzt sich gegen  $240^0$ . Toluchinondioxim verpufft bei  $220^0$  (B. **21**, 679). p-Xylochinondioxim, Schmp. gegen  $272^0$  (B. **20**, 978). Dünitrosoresorcin liefert mit Hydroxylamin ein Dichinoyltetroxim (B. **23**, 2816, 3139).

**Chinonchlorimide** sind entweder als Diketone oder als Hyperoxyde aufzufassen, in denen Sauerstoff durch die Gruppe  $-NCl$  vertreten ist, entsprechend den Formeln



Sie entstehen aus den p-Amidophenol- oder p-Phenylendiaminchlorhydraten durch Oxydation mit wässriger Chlorkalklösung und gehen durch Reduction wieder in p-Amidophenole oder p-Phenylendiamine über. Die Monochlorimide bilden mit Phenolen und tertiären Anilinen die Indophenolfarbstoffe (s. u.).



**Chinonchlorimid**  $O[1]C_6H_4[4]NCl$ , Schmp.  $85^0$ , bildet goldgelbe Krystalle, riecht chinonartig, löst sich leicht in Alkohol, Aether und heissem Wasser, mit dessen Dämpfen es flüchtig ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Chinon und Salmiak (J. pr. Ch. [2] **23**, 435).

**Chinondichlorimid**  $C_6H_4[1,4](NCl)_2$ , Nadeln, die bei  $124^0$  verpuffen (B. **12**, 47).

**Trichlorchinonchlorimid**, Schmp.  $118^0$  (J. pr. Ch. [2] **24**, 429).

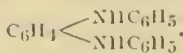
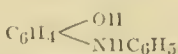
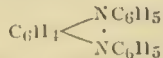
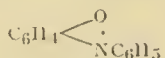
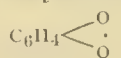
**Dibromchinonchlorimid**, Schmp.  $80^0$  (B. **16**, 2845).

**Diamidochinonimid**  $(NH_2)_2C_6H_2(O)(NH)$  oder **Amidodiimidophenol**  $(HO)(NH_2)C_6H_2(NH)_2$ , aus Triamidophenol (S. 142) (A. **215**, 351).

**p-Chinonanile.** Diese Verbindungen leiten sich vom Chinon durch Ersatz eines oder beider Sauerstoffatome durch die Phenylimidogruppe ab.

**Chinonphenylimid**, *Chinonmonanil*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \diagdown \\ N C_6H_5 \end{smallmatrix}$  oder  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} O \\ \diagdown \diagup \\ N C_6H_5 \end{smallmatrix}$  Schmp.  $97^0$ , feuerrothe Krystalle, entsteht durch Oxydation von p-Oxydiphenylamin mit  $HgO$  in Benzollösung und geht durch Reduction in dasselbe über (B. **21**, R. 434).

**Diphenyl-p-azophenylen**, *Chinondianil*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N C_6H_5 \\ \diagup \diagdown \\ N C_6H_5 \end{smallmatrix}$  oder  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N C_6H_5 \\ \diagdown \diagup \\ N C_6H_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $176-180^0$ , wird durch Oxydation von Diphenylamin (S. 65) und Diphenyl-p-phenylendiamin (B. **21**, R. 656) erhalten. Durch Reduction geht das Chinondianil in Diphenyl-p-phenylendiamin über. Beide Anile stehen zu den entsprechenden Diphenylaminabkömmlingen in ähnlicher Beziehung wie Chinon zu Hydrochinon:



In dem Benzolrest von Chinonanil und Chinondianil lassen sich ebenso leicht zwei Phenylamidogruppen einführen wie in das Chinon selbst, aus dem, wie früher (S. 158) erwähnt wurde, beim Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Anilin: *Dianilidochinon* neben Hydrochinon entstehen. Ist nämlich bei dieser Reaction Essigsäure (B. **18**, 787) zugegen, so bildet sich **Dianilidochinonanil**  $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(O)(NC_6H_5)$ , Schmp.  $202^0$ , braunrothe Nadeln, das auch beim Erwärmen von Chinonmonanil mit Anilin neben p-Oxydiphenylamin (B. **21**, R. 656) und bei der Oxydation von Anilin mit  $H_2O_2$  in schwach saurer Lösung (B. **25**, 3574) auftritt.

**Dianilidochinondianil**, *Azophenin*  $(C_6H_5NH)_2C_6H_2(NC_6H_5)_2$ , Schmp.  $241^0$ , granatrothe Blättchen, entsteht 1) wenn man Chinondianil mit Anilin erwärmt, neben Diphenyl-p-phenylendiamin (B. **21**, R. 656), 2) beim Zusammenschmelzen von Chinon mit Anilin und Anilinchlorhydrat (B. **21**, 683); 3) aus Amidoazobenzol, p-Nitrosophenol, p-Nitrosodiphenylamin durch Einwirkung von Anilin (B. **20**, 2480). Durch Erhitzen wird es in *Fluorindin* umgewandelt (B. **23**, 2791).

Die Chinonanile sind wichtige Zwischenproducte bei der Bildung der *Indulinfarbstoffe* (s. d.) (B. **25**, 2731; A. **262**, 247).

**Indophenole und Indoaniline.** Von dem Chinonmonanil oder Chinonphenylimid leiten sich die Indophenole und die Indoaniline in der Weise ab, dass das p-Wasserstoffatom der Anilgruppe durch eine OH oder eine  $NH_2$  Gruppe ersetzt ist. Die Indophenole und Indoaniline sind Farbstoffe. Wie viele Farbstoffe werden sie durch Addition von Wasserstoff entfärbt, es entstehen Leukoverbindungen, p-disubstituirte Diphenylamine.



**Indophenole** entstehen 1) durch Einwirkung von Phenolen auf Chinonchlorimid; 2) durch Oxydation des Gemenges eines p-Amidophenols mit einem Phenol. Sie lösen sich in Alkohol mit rother Farbe und besitzen einen phenolartigen Charakter. Ihre Alkali- und Ammoniumsalze sind in Wasser mit blauer Farbe löslich.

**Chinonphenolimid**  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow N.C_6H_4OH \\ \searrow O \end{smallmatrix}$  entsteht auch aus *Phenolblau* (s. u.) durch Erhitzen mit Natronlauge (B. 18, 2916), konnte aber seiner Unbeständigkeit wegen bisher nicht in freiem Zustande erhalten werden. Durch Reduction geht es in das farblose p-Dioxydiphenylamin über.

**Dibromchinonphenolimid**  $C_6H_2Br_2 \begin{smallmatrix} \nearrow N.C_6H_4OH \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ , aus Dibromchinonchlorimid, ist beständiger als das Chinonphenolimid. Dunkelrothe metallglänzende Prismen, die sich in Alkohol und Aether mit fuchsinothrer Farbe lösen. Durch starke Mineralsäuren wird es in Dibromamidophenol und Chinon gespalten.

**Indoaniline** bilden sich 1) durch Einwirkung von Chinonchlorimid auf Dimethylanilin in alkoholischer Lösung; 2) durch Einwirkung von Nitroso- und Nitrodimethylanilin auf Phenol in alkalischer Lösung, namentlich in Gegenwart von Reductionsmitteln (1879 Witt); 3) durch Oxydation des Gemenges eines p-Phenylendiamins mit einem Phenol, oder eines p-Amidophenols mit einem primären Monamin in alkalischer Lösung mit unterchlorigsaurem Natron (1877 Nietzki).

Die Indoaniline sind schwache Basen. Gegen Alkalien sind sie ziemlich beständig; durch Säuren, mit denen sie zunächst farblose Salze bilden, werden sie leicht in Chinone und die p-Phenylendiamine zersetzt. Durch Reduction: Aufnahme von 2H Atomen, werden sie in ihre Leukoverbindungen: Amidooxydiphenylamine (S. 162) übergeführt, welche in Alkalien löslich sind und leicht wieder zu den Indoanilinen oxydirt werden können, in alkalischer Lösung schon durch Luft. Die freien Indoaniline besitzen eine tiefblaue Farbe und können als Farbstoffe Anwendung finden. Hierzu werden sie in die alkalilöslichen Leukokörper übergeführt, mit welchen die Zeuge imprägnirt oder bedruckt werden; durch Oxydation, an der Luft oder mit Kaliumbichromat, wird dann der Farbstoff entwickelt.

**Chinonanilinimid**  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow N.C_6H_4NH_2 \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ , ein violetter Farbstoff, der durch Oxydation von p-Phenylendiamin und Phenol gebildet wird.

**Chinondimethylanilinimid**, *Phenolblau*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \nearrow N.C_6H_4N(CH_3)_2 \\ \searrow O \end{smallmatrix}$ , aus as-Dimethyl-p-phenylendiamin und Phenol entstehend, ist grünblau gefärbt und löst sich in Säuren mit blauer Farbe. Durch Kochen mit Natronlauge wird es unter Abspaltung von Dimethylamin in Chinonphenolimid verwandelt.

**Indamine.** Von den Indoanilinen leiten sich die Indamine ab durch Ersatz des Chinonsauerstoffatoms durch die Imido- oder Alkylimido-gruppe. Sie sind also Abkömmlinge des nicht bekannten Chinonidimids und stehen in naher Beziehung zu p-Diamidodiphenylamin, das durch Reduction aus dem einfachsten Indamin entsteht und die Leukoverbindung dieses Indamins ist.

Die Indamine entstehen: 1) durch Oxydation in neutraler Lösung und in der Kälte des Gemenges eines p-Phenylendiamins mit einem Anilin (Nietzki); 2) durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Aniline oder m-Diamine (Witt). Sie sind schwache Basen, bilden mit Säuren blau oder grün gefärbte Salze, werden aber durch überschüssige Säure sehr leicht in Chinon und das Diamin gespalten. Wegen ihrer Unbestän-

digkeit finden sie keine Anwendung und sind nur als Zwischenproducte bei der Fabrikation der *Thionin*- und *Safranin*farbstoffe, in welche sie leicht übergeführt werden können, von Bedeutung (B. 16, 464).

**Phenylenblau**  $C_{6H_4} \begin{smallmatrix} \nearrow N C_6H_4 N H_2 \\ \searrow N H \end{smallmatrix}$  oder  $N \begin{smallmatrix} \nwarrow C_6H_4 N H_2 \\ \nearrow C_6H_4 N H \end{smallmatrix}$  wird durch Oxydation von p-Phenylendiamin mit Anilin gebildet. Seine Salze sind grünblau gefärbt. Durch Reduction bildet es Diamidodiphenylamin. Sein Tetramethylchlorid ist das

**Dimethylphenylengrün**, Bindschedler's *Grün*  $N \begin{smallmatrix} \nwarrow C_6H_4 N (CH_3)_2 \\ \nearrow C_6H_4 N (CH_3)_2 \end{smallmatrix} Cl$ , das durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit Dimethylanilin gebildet wird. Seine Salze lösen sich in Wasser mit grüner Farbe. Durch Reduction entsteht aus ihm Tetramethyldiamido-diphenylamin. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren wird es in Chinon und Dimethylanilin zerlegt (B. 16, 865; 17, 223). Beim Stehen mit Natronlauge entsteht aus ihm durch Abspaltung von Dimethylamin Phenolblau, welches weiter Chinonphenolimid bildet (S. 163) (B. 18, 2915).

**Toluylenblau**  $C_{15}H_{18}N_4 = N \begin{smallmatrix} \nwarrow C_6H_4 N (CH_3)_2 \\ \nearrow C_7H_5 (NH_2).NH \end{smallmatrix}$ , entsteht aus gew. m-Toluylendiamin (S. 181) durch Oxydation im Gemenge mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder durch Einwirkung von Nitroso-dimethylanilinchlorhydrat. Seine Salze mit 1 Aeq. der Säuren sind schön blau gefärbt und werden durch überschüssige Mineralsäuren unter Bildung der zweisäurigen Salze entfärbt. Beim Kochen mit Wasser wird es in den Azinfarbstoff *Toluylenroth* (s. d.) verwandelt.

Der genetische Zusammenhang der Indamine mit den Indoanilinen und dem Indophenol ergibt sich aus der Möglichkeit das einfachste Indoanilin in das Chinonanilininid und dieses in das Chinonphenolimid umzuwandeln (Möhlau B. 16, 2843; 18, 2915).

Vertreter der Indophenole, Indoaniline und Indamine, welche den Naphtalinrest enthalten sind ebenfalls in grösserer Anzahl bekannt geworden und manche, wie das *Naphtolblau* (s. d.) oder „*Indophenol*“, haben technische Verwendung gefunden (B. 18, 2916).

## 9. Die aromatischen Alkohole und ihre Oxydationsproducte.

In den vorhergehenden Abschnitten der einkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die Körperklassen behandelt, welche entstehen, wenn man die Wasserstoffatome des Benzols selbst oder des Benzolrestes der Alkylbenzole durch die Atome anderer Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt: Die *Halogen*-substitutionsproducte (S. 41—47), die *stickstoff*haltigen Abkömmlinge der Benzolkohlenwasserstoffe (S. 47—118), aromatische *Phosphor*-, *Arsen*-, *Antimon*-, *Wismuth*-, *Bor*- und *Silicium*- und *Zinn*verbindungen (S. 118—119), die *Phenylmetall*verbindungen (S. 119), die *Sulfosäuren* und ihre Verwandten (S. 120—127), die *Phenole* (S. 127 bis 155), die *Chinone* (S. 155—164).



An diese Verbindungen reihen sich die durch Ersatz der Wasserstoffatome der Alkylgruppen aus den Alkylbenzolen entstehenden Körperklassen. Wie bei den aliphatischen Substanzen werden die sauerstoffhaltigen Umwandlungsproducte als die Hauptverbindungen betrachtet. Auf jede Klasse derselben folgen die zugehörigen Halogen-, Schwefel- und Stickstoffhaltigen Verbindungen, bei denen sämtliche, oder ein Theil der in den Hauptverbindungen mit Sauerstoff gesättigten Kohlenstoffvalenzen an die genannten Elemente gebunden sind. An die Spitze treten, wie bei den aliphatischen Verbindungen, die Körper, bei denen ein Kohlenstoffatom einer Alkylseitenkette mit Sauerstoff verbunden ist:

1a) *Die einwerthigen aromatischen Alkohole und ihre Oxydationsproducte: Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren.*

Natürlich zeigen die Verbindungen, soweit es die reactionsfähigen aliphatischen Reste angeht, grosse Aehnlichkeit mit den einwerthigen aliphatischen Alkoholen und ihren Oxydationsproducten (I, 110), woran die Benennung und Auffassung als *Phenyl*substitutionsproducte aliphatischer Substanzen erinnert (S. 15).

Jeder dieser Alkylbenzol-Abkömmlinge bildet einen Ausgangskörper, von dem sich durch Ersatz der Wasserstoffatome des Phenylrestes in ähnlicher Weise wie vom Benzol selbst zahlreiche Abkömmlinge ableiten. Im Allgemeinen werden die Benzolrestsubstitutionsproducte der *Phenylfettkörper*, sofern sie erwähnenswerth sind, im Anschluss an die betreffenden Hauptverbindungen angeführt. Nur die im Benzolrest hydroxylirten Abkömmlinge der einwerthigen aromatischen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte, die gleichzeitig den Charakter der Phenole zeigen, werden als

1b) *Einwerthige aromatische Oxyalkohole und ihre Oxydationsproducte* für sich zusammengestellt.

Hierauf folgen: 2) *Mehrwerthige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.* Den Schluss dieses Abschnittes bilden: 3) *Mehrwerthige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.*

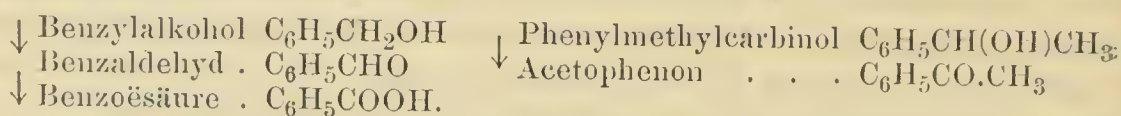
## **1 a. Einwerthige aromatische Alkohole und ihre Oxydationsproducte.**

### **1. Einwerthige aromatische Alkohole.**

Durch Eintritt einer Hydroxylgruppe in den Alkylrest eines Alkylbenzols leiten sich die *wahren Alkohole* der Benzolklasse ab:



*primäre, secundäre und tertiäre.* Durch Oxydation gehen die primären Alkohole in *Aldehyde* und *Carbonsäuren*, die secundären in *Ketone* über:



**Bildungsweisen.** Die Aehnlichkeit des Benzylalkohols und seiner Homologen mit dem Aethylalkohol kommt zunächst in den Bildungsweisen beider Körperklassen zum Ausdruck: 1) Durch Verseifung der in einer Seitenkette monohalogensubstituirten Alkylbenzole, der Halogenwasserstoffsäureester der Benzylalkohole, wie Benzylchlorid, mit Wasser allein (A. 196, 353), mit Wasser und Bleioxyd (A. 143, 81), oder mit Potaschelösung, sowie durch Ueberführung der Chloride in Acetate und Verseifen der letzteren entstehen Benzylalkohole (I, 289).

2) Aus primären Aminen, den Reductionsproducten aromatischer Säurenitrile durch salpetrige Säure, z. B. Cumo- und Hemimellibenzylalkohol.

3) Aus den entsprechenden Aldehyden und Ketonen durch Reduction mit nascirendem Wasserstoff.

4) Abweichend von den einwerthigen Paraffinalkoholen entstehen die Benzylalkohole durch Behandlung der Aldehyde mit alkoholischer oder wässriger Kalilauge (B. 14, 2394) neben der entsprechenden Carbonsäure (I, 290):



5) Aus Amidn aromatischer Carbonsäuren, die das Carboxyl am Benzolkern enthalten durch Reduction mit Natriumamalgam in saurer Lösung (B. 24, 173).

6) Durch Reduction ungesättigter Alkohole: Zimmtalkohol  $C_6H_5CH=CH.CH_2OH$  geht in Hydrozimmtalkohol  $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2OH$  über (vgl. Allylalkohol I, 134).

7) Kernsynthetisch durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Säurechloride: Phenylacetylchlorid und Zinkmethyl geben Benzylidimethylecarbinol (vgl. I, 115).

**Benzylalkohol, Phenylecarbinol, [Phenmethyrol]**  $C_6H_5CH_2OH$ , Sdep. 206°, sp. Gew. 1,062 (0°), ist isomer mit den Kresolen (S. 131). Er findet sich als Benzoë- und Zimmtsäurebenzylester im *Peru-* und *Tolubalsam* und im *Storax* (A. 169, 289). Er entsteht nach den oben angegebenen Bildungsweisen 1), 2), 3), 4) aus Benzylchlorid, Benzaldehyd und Benzamid, von denen die Reactionen 1) und 3) als Darstellungsmethoden benutzt werden. Der Benzylalkohol bildet eine farblose Flüssigkeit, die schwach aromatisch riecht und sich in Wasser schwer, leicht in Alkohol und Aether löst. Durch Oxydation bildet er Benzaldehyd und Benzoësäure. Beim Erhitzen mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wird die OH Gruppe durch Halogene ersetzt. Bei der Destillation mit conc. Kalilauge entstehen Benzoësäure und Toluol.

**Geschichte.** Bereits 1832 hatten Liebig und Wöhler im Ver-

laufe ihrer berühmten Untersuchung über das Radical Benzoyl den Benzylalkohol als Einwirkungsproduct von alkoholischem Kali auf Benzaldehyd unter Händen (A. 3, 254, 261). Entdeckt wurde der Benzylalkohol beim Studium dieser Reaction erst 1853 von Cannizzaro.

**Homologe Benzylalkohole.** Die primären Alkohole wurden meist nach den Methoden 1), 2), 3), 4) dargestellt, der Hydrozimmtalkohol nach Methode 6), die secundären nach Methode 1) oder durch Reduction der Ketone nach Methode 3), der eine bekannte tertiäre Alkohol wurde nach Methode 7) erhalten.

#### Methylbenzylalkohole:

		Schmp.	Sdep.	
o-Tolylcarbinol . . .	$\text{CH}_3[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$	34°	223°	(B. 24, 174).
m-Tolylcarbinol . . .	$\text{CH}_3[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$	flüss.	217°	(B. 18, R. 66).
p-Tolylcarbinol . . .	$\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$	59°	217°	(A. 124, 255).
2,4-Dimethylbenzylalkoh.	$(\text{CH}_3)_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$	22°	232°	(B. 21, 3085).
3,5-Mesitylalkohol . . .	$(\text{CH}_3)_2[3,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$	flüss.	220°	(B. 16, 1577).
2,4,5-Cumobenzylalkohol .	$(\text{CH}_3)_3[2,4,5]\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{CH}_2\text{OH}$	168°	—	} (B. 24, 2411).
3,4,5-Hemimellibenzylalkoh.	$(\text{CH}_3)_3[3,4,5]\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{CH}_2\text{OH}$	78°	—	
Mellithylalkohol . . .	$(\text{CH}_3)_5\text{C}_6\text{CH}_2\text{OH}$	160°	—	(B. 22, 1217).

Von anderen Homologen seien erwähnt: Phenylaethylalkohole: Benzylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Sdep. 212° (B. 9, 373). Phenylmethylecarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , Sdep. 203° (B. 7, 141).

Phenylpropylalkohole: Hydrozimmtalkohol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Sdep. 235°, aus seinem Zimmtsäureester, der sich im Storax findet (A. 188, 202). Benzylmethylecarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , Sdep. 215°. Phenylaethylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Sdep. 221°. Benzyltrimethylecarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$ , Schmp. 21°, Sdep. 225°. p-Cuminalalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$ , Sdep. 246°, liefert beim Kochen mit Zinkstaub Cymol.

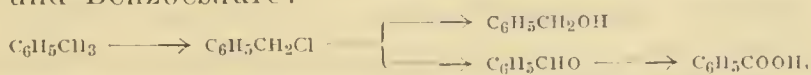
**Abkömmlinge der Benzylalkohole.** Halogenwasserstoffsäureester: Benzylchlorid und Benzylbromid entstehen durch Einwirkung von Chlor oder Brom (S. 45) auf siedendes Toluol (Beilstein, A. 143, 369). Benzylchlorid, -bromid und -jodid bilden sich aus Benzylalkohol und Halogenwasserstoffsäuren, Benzyljodid auch aus Benzylchlorid mit Jodkalium (A. 224, 126):

Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ , flüssig, Sdep. 176°.

Benzylbromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br}$ , „ „ 210°.

Benzyljodid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{I}$ , Schmp. 24°, zers.

**Benzylchlorid**, isomer mit den drei Chlortoluolen (S. 46), ist ein wichtiges Reagens, mit dessen Hülfe zahlreiche Abkömmlinge des Benzylalkohols dargestellt wurden, denn sein Chloratom ist leicht des doppelten Austauschs fähig. Beim Erhitzen mit Wasser geht es in Benzylalkohol über, mit Wasser und Bleinitrat in Benzaldehyd und Benzoësäure:



Aether aus Benzylchlorid mit Natriumalkoholaten: Benzylmethyläther, Sdep. 168°. Äthyläther, Sdep. 185°. Benzyläther  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{O}$ , Sdep. 296°, aus Benzylalkohol mit Borsäureanhydrid (A. 241, 374). Methylen-



dibenzyläther  $\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (A. **240**, 200). Benzylarabinosid  $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $172^\circ$  (B. **27**, 2482). Benzylphenyläther, Schmp.  $39^\circ$ , Sdep.  $287^\circ$ .

Homologe Benzylchloride.  $\alpha$ -Chloräthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl.CH}_3$ , Sdep.  $194^\circ$ . ( $\omega$ -)  $\beta$ -Chloräthylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ , Sdep.  $93^\circ$  (17 mm).  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -Methylbenzylchlorid  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  siedend bei  $198^\circ$ ,  $195^\circ$  und  $192^\circ$ .  $\alpha$ -Chlorpropylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl.CH}_2\text{CH}_3$  und  $\beta$ -Chlorpropylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHCl.CH}_3$  siedend bei etwa  $203$ – $207^\circ$  unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung von  $\alpha$ -Phenylpropylen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CH}_3$  und Allylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH=CH}_2$ .

Benzylphosphate: Mono- Schmp.  $78^\circ$ , Di- flüssig, Tri- Schmp.  $64^\circ$  (A. **262**, 211).

Carbonsäureester. Benzylacetat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O.CO.CH}_3$ , Sdep.  $106^\circ$ . Dibenzyloxalat  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O.CO})_2$ , Schmp.  $80^\circ$ .

**Schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzylalkohols** entstehen auf ähnliche Weise wie die Schwefelverbindungen der Fettalkohole (I, 147).

Benzylsulphydrat, Benzylmercaptan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ , Sdep.  $194^\circ$ , sp. Gew. 1,058 ( $20^\circ$ ), lauchartig riechende Flüssigkeit (A. **140**, 86).

Benzylsulfid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$ , Schmp.  $49^\circ$ , giebt bei der trockenen Destillation *Stilben* (s. d.), *Stilbensulfid*, *Dibenzyl* (s. d.), *Thionessal* oder *Tetraphenylthiophen* (s. d.) und Toluol (A. **178**, 371).

Benzyldisulfid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2$ , Schmp.  $71^\circ$  (B. **20**, 15), aus Benzylsulphydrat schon durch Oxydation an der Luft (A. **136**, 86).

Benzyldimethylsulfonjodid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ , orangeroth (B. **7**, 1274).

Benzylsulfoxyd  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SO}$ , Schmp.  $133^\circ$ , aus Benzylsulfid durch Salpetersäure (B. **13**, 1284).

Benzylsulfon  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ , Schmp.  $150^\circ$ , aus Benzylsulfoxyd mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  in Eisessig (B. **13**, 1284).

Benzylsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , zerfliessliche Krystallmasse, isomer mit den Toluolsulfosäuren. Ihr Kaliumsalz wird durch Kochen von Kaliumsulfid mit Benzylchlorid erhalten. Chlorid, Schmp.  $92^\circ$  (B. **13**, 1287).

Benzylunterschweflige Säure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SSO}_3\text{H}$ , Schmp.  $74^\circ$  (B. **23**, R. 284).

**Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Benzylalkohole.** Phenylnitromethan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$ , Sdep.  $225$ – $227^\circ$  (B. **19**, 1145; **24**, 3867; **27**, 2738; **28**, 202 Anm.), aus Benzalphtalid.

**Benzylamine.** 1) Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid entstehen *Mono*-, *Di*- und *Tribenzylamin* (B. **23**, 2971):

Benzylamin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ , Sdep.  $187^\circ$ .

Dibenzylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{NH}$ , „  $300^\circ$ .

Tribenzylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$ , Schmp.  $91^\circ$ .

Auch die meisten anderen Bildungsweisen des Benzylamins sind Reactionen, die bereits bei den primären Alkylaminen abgehandelt wurden. **Benzylamin** wird erhalten: 2) durch Reduction von Benzaldoxim und Benzylidenphenylhydrazon (B. **19**, 1928, 3232); 3) und 4) durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Ammoniumformiat oder Formamid (B. **19**, 2128; **20**, 104) neben Di- und Tribenzylamin; durch Reduction 5) von Benzonitril (B. **20**, 1709) und 6) von Benzothiamid (B. **21**, 51); durch Verseifen 7) von Benzylisocyanat oder Benzyl-



carbonimid  $C_6H_5CH_2NCO$  (B. 5, 692), und 8) von Benzylacetamid  $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$  (B. 12, 1297); 9) durch Destillation aus Phenylamidoessigsäure  $C_6H_5CH(NH_2)CO_2H$  (B. 14, 1969) und 10) aus  $\alpha$ -Toluylsäureamid durch Brom und Alkalilauge.

Benzylamin ist eine in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, die  $CO_2$  aus der Luft anzieht, eine weit stärkere Base, als die mit ihm isomeren Toluidine.

**Homologe Benzylamine** sind isomer mit entsprechenden Alkylaminen (S. 160), sie werden meist durch Reduction von Nitrilen mit Alkohol und Natrium erhalten, einige durch Reduction von Oximen oder Nitroverbindungen oder nach anderen bei dem Benzylamin erwähnten Methoden.

	Sdep.
$\beta$ -Phenylaethylamin . . . $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$	197 <sup>0</sup> (B. 26, 1904).
$\alpha$ -Phenylaethylamin . . . $C_6H_5CH(NH_2)CH_3$	187 <sup>0</sup> (B. 27, 2306).
o-Tolubenzylamin . . . $CH_3[2]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	201 <sup>0</sup> (B. 23, 1026).
m-Xylylamin . . . $CH_3[3]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	201 <sup>0</sup> (B. 23, 3165).
[1'-Amino-1,4-dimethylphen] . $CH_3[4]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	195 <sup>0</sup> (B. 20, 1710).
$\gamma$ -Phenyl-propylamin . . . $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2CH_2NH_2$	221 <sup>0</sup> (B. 27, 2309).
$\beta$ -Phenyl-propylamin . . . $CH_3\cdot CH(C_6H_5)CH_2NH_2$	210 <sup>0</sup> (B. 26, 2875).
$\alpha$ -Phenyl-propylamin . . . $CH_3\cdot CH_2\cdot CH(C_6H_5)NH_2$	205 <sup>0</sup> .
$\beta$ -Phenyl-isopropylamin . . . $C_6H_5CH_2\cdot CH(NH_2)CH_3$	203 <sup>0</sup> (B. 20, 618).
[1'-Amino-1,2,4-trimethylphen] $(CH_3)_2[2,4]C_6H_3[1]CH_2NH_2$	218 <sup>0</sup> (B. 21, 3083).
$\omega$ -Mesitylamin . . . $(CH_3)_2[3,5]C_6H_3[1]CH_2NH_2$	218 <sup>0</sup> (B. 25, 3013).
Cumylamin . . . $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CH_2NH_2$	226 <sup>0</sup> (B. 20, 2414).
	Schmp.
Cumobenzylamin . . . $(CH_3)_3[2,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$	64 <sup>0</sup> (B. 24, 2409).
Hemimellibenzylamin . . . $(CH_3)_3[3,4,5]C_6H_2[1]CH_2NH_2$	123 <sup>0</sup> (B. 24, 2411).

An die reinen Benzylamine schliessen sich Benzylalkyl- und Benzylaldehylamine, sowie Benzylalkylammoniumverbindungen.

**Benzylanilin**  $C_6H_5CH_2NHC_6H_5$ , Schmp. 32<sup>0</sup>, aus Anilin und Benzylchlorid (A. 138, 225) oder aus Benzilidenanilin  $C_6H_5CH=NC_6H_5$  mit Alkohol und Natrium (A. 241, 330). Durch Erhitzen mit Schwefel auf 220<sup>0</sup> geht es in *Thiobenzanilid*, auf 250<sup>0</sup> in *Benzenylamidothiophenol* über (A. 259, 300). **Dibenzylanilin**  $(C_6H_5CH_2)_2NC_6H_5$ , Schmp. 67<sup>0</sup> (B. 20, 1611).

**Benzylchloramin** (B. 26, R. 188). **Dibenzylnitrosamin**  $(C_6H_5CH_2)_2N\cdot NO$ , Schmp. 61<sup>0</sup> (B. 19, 3288).

Von den zahlreichen benzylirten Säureamiden und benzylirten stickstoffhaltigen Kohlensäurederivaten mögen die folgenden erwähnt werden:

**Benzylacetamid**  $C_6H_5CH_2NHCOCH_3$ , Schmp. 60<sup>0</sup> (B. 19, 1286).

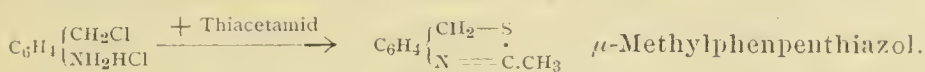
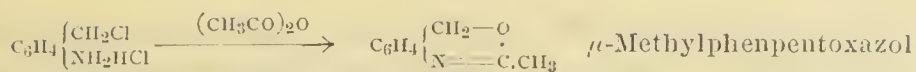
**Dibenzylharnstoffchlorid**  $(C_6H_5CH_2)_2NCOCl$ , Oel (B. 25, 1819). **Benzylharnstoff**  $C_6H_5CH_2NHCONH_2$ , Schmp. 147<sup>0</sup>. Sym. und as-Dibenzylharnstoff schmelzen bei 167<sup>0</sup> und 124<sup>0</sup> (B. 9, 81). Tri- und Tetrabenzylharnstoff schmelzen bei 119<sup>0</sup> und 85<sup>0</sup> (B. 25, 1826). **Benzylthioharnstoff**, Schmp. 164<sup>0</sup> (B. 24, 2727; 25, 817).

**Dibenzylguanidin**  $(C_6H_5CH_2NH)_2C:NH$ , Schmp. 100<sup>9</sup> (B. 5, 695).

**Benzylisocyanat**, *Benzylcarbonimid*  $C_6H_5CH_2N:CO$ , durchdringend riechende Flüssigkeit. **Benzyleyanurat**, Schmp. 157<sup>0</sup> (B. 5, 692). **Benzylsenföl**  $C_6H_5CH_2N:CS$ , Sdep. 243<sup>0</sup> (B. 1, 201).

**Dibenzylhydrazin**  $C_6H_5CH_2NH\cdot NH\cdot CH_2C_6H_5$ , Schmp. 140<sup>0</sup>, s. Benzalazin S. 174.

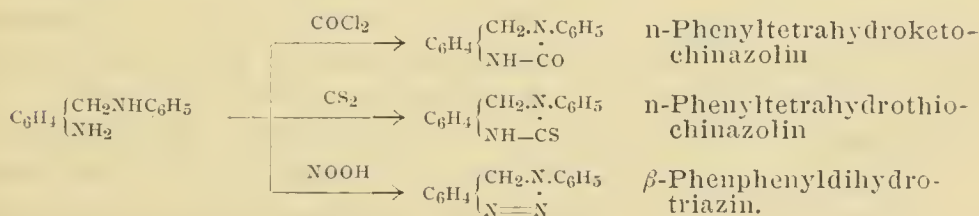
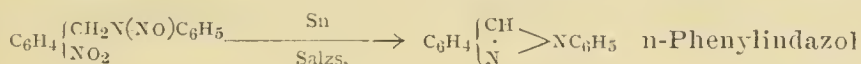
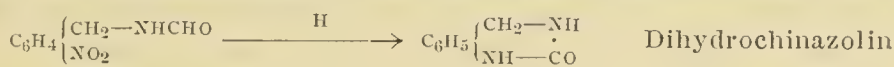




o-Nitrobenzylamin  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$  flüssig, entsteht aus o-Nitrobenzylphthalimid (B. 20, 2227). o-Nitrobenzylformamid  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHCHO}$ , Schmp.  $89^\circ$ , giebt reducirt *Dihydrochinazolin* (s. d.) (B. 25, 3031).

o-Nitrobenzylanilin  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $44^\circ$  (B. 19, 1607). o-Nitrobenzylphenylnitrosamin  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N(NO)C}_6\text{H}_5$ , wird durch Zinn und Salzsäure in n-Phenylindazol übergeführt (B. 27, 2899).

o-Amidobenzylamin, o-Benzylendiamin  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NH}_2$ , strahlig krystallinische Masse aus o-Nitrobenzylamin (B. 20, 2229). o-Amidobenzylanilin  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $86^\circ$ , liefert mit Phosgen: n-Phenyltetrahydroketochinazolin, mit  $\text{CS}_2$ : n-Phenyltetrahydrothiochinazolin (B. 25, 2853), mit salpetriger Säure:  $\beta$ -Phenphenyldihydrotriazin (B. 25, 448).



## 2. Aromatische Monoaldehyde.

Den primären aromatischen einwerthigen Alkoholen entsprechen als erste Oxydationsproducte die aromatischen Monoaldehyde, die, soweit ihre Umsetzungen auf der Reactionsfähigkeit der Aldehydgruppe beruhen, sich sehr ähnlich wie die Fettaldehyde verhalten.

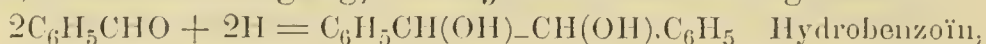
Bildungsweisen. 1) Oxydation der primären einwerthigen aromatischen Alkohole (I, 187). 2) Durch Destillation der Calciumsalze der aromatischen Monocarbonsäuren mit ameisensaurem Kalk. 3) Aus den Aldehydchloriden, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ , mit Wasser, namentlich bei Gegenwart von Natriumcarbonat, Kalk oder Bleioxyd, oder durch Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure. 4) Technisch stellt man den Benzaldehyd durch Oxydation von Benzylchlorid mit Bleinitrat dar. 5) Die Kohlenwasserstoffe lassen sich mit Hilfe von Chromylchlorid  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  in Aldehyde umwandeln; es entstehen zunächst pulverige, braune, additionelle Verbindungen:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3(\text{CrO}_2\text{Cl}_2)_2$ , die sich beim Eintragen in Wasser unter Bildung von Aldehyd zersetzen (B. 17, 1462; 21, R. 714).



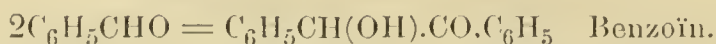
Eigenschaften. Der Benzaldehyd und seine Homologen sind meist flüssige, aromatisch riechende Verbindungen, die ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung reduciren. 1) Sie oxydiren sich leicht zu Carbonsäuren. 2) Abweichend von den Fettaldehyden, werden sie durch Alkalilaugen in die entsprechenden Alkohole und Carbonsäuren übergeführt (S. 166). Es scheint, dass diese Reaction nur den Aldehyden eigen ist, deren CHO Gruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist. 3) Durch nascirenden Wasserstoff werden sie zu Alkoholen reducirt, wobei sie theils unter Vereinigung zweier Aldehydreste in sog. *Hydrobenzoïne* übergehen. 4) Sie vereinigen sich mit sauren schwefligsauren Alkalien, bilden 5) mit Hydroxylamin: *Aldoxime*, die merkwürdige Isomerieverhältnisse zeigen; 6) mit Phenylhydrazin: *Phenylhydrazone*. 7) Durch Phosphorpentachlorid wird der Aldehydsauerstoff durch zwei Chloratome ersetzt. 8) Chlor substituirt den Aldehydwasserstoff.

Sie polymerisiren sich nicht wie die Anfangsglieder der Fettaldehyde.

Kernsynthesen. 1) Bei der Reduction der aromatischen Aldehyde findet neben der Alkoholbildung ein der *Pinakonbildung* (I, 209) ähnlicher Vorgang, die *Hydrobenzoïn*bildung statt:



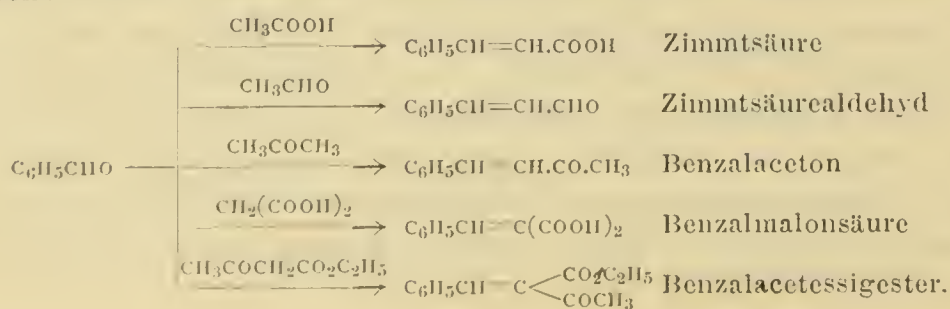
2) Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten gegen alkoholische Cyankaliumlösung, durch welche *Benzoïn*bildung (s. d.) hervorgerufen wird unter Vereinigung zweier Aldehydmoleküle zu einem polymeren Körper:



3) Die aromatischen Aldehyde vereinigen sich unter Austritt von Wasser mit den verschiedenartigsten Körpern: Aldehyden, Ketonen, Mono-, Dicarbonsäuren u. a. m.

Diese sog. *Condensationsreactionen* verlaufen ähnlich wie die *Aldolcondensation*, nur findet meist eine Abspaltung von Wasser statt, wie bei dem Uebergang von Aldol in *Crotonaldehyd*. Als Condensationsmittel dienen HCl-Gas, Chlorzink, Schwefelsäure, Eisessig, Essigsäureanhydrid, verdünnte Natronlauge, Barytwasser, Kaliumacetatlösung, Cyankalium.

Benzaldehyd kann so ohne Schwierigkeit folgende Umwandlungen erleiden:



Auch mit Anilinen und Phenolen condensiren sich die Aldehyde zu Triphenylmethanderivaten.

Die Bedingungen, unter denen die Entstehung dieser Körper erfolgt, werden bei der späteren Beschreibung derselben besprochen.

4) Mit Blausäure liefern die aromatischen Aldehyde die Nitrile von Oxysäuren.

**Benzaldehyd**, *Bittermandelöl*, *Benzoylwasserstoff*  $C_6H_5CHO$ , Sdep.  $179^0$ , sp. Gew. 1,050 ( $15^0$ ), ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die charakteristisch angenehm nach „Bittermandelöl“ riecht, in dem sie enthalten ist. Er löst sich in 30 Theilen Wasser und mischt sich mit Alkohol und Aether. Der Benzaldehyd findet sich in den bitteren Mandeln nicht in freiem Zustande, sondern er entsteht, wie Wöhler und Liebig 1832 bewiesen, aus dem in den bitteren Mandeln enthaltenen Glycosid: *Amygdalin* (s. d.), das leicht durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder in Berührung mit dem ebenfalls in den bitteren Mandeln enthaltenen ungeformten Ferment *Emulsin* in Benzaldehyd, Glucose und Blausäure zerlegt wird:



Früher wurde der Benzaldehyd ausschliesslich aus Amygdalin bereitet, jetzt wird nur noch das officinelle Bittermandelölwasser, *aqua amygdalarum amararum*, in dem Blausäure der wirksame Bestandtheil ist, aus Amygdalin gewonnen. Schon bei den allgemeinen Bildungsweisen wurden die Reactionen, bei denen Benzaldehyd auftritt, zusammengestellt: es entsteht 1) aus Benzylalkohol, 2) aus benzoësaurem und ameisensaurem Kalk, 3) aus Benzalchlorid, 4) aus Benzylchlorid, aus dem er durch Oxydation mit Bleinitrat technisch bereitet wird, 5) aus Toluol und Chromoxychlorid  $CrO_2Cl_2$ .

Auch bei der Besprechung der Umwandlungen der Aldehyde wurde der Benzaldehyd meist als Beispiel gewählt. Er geht schon an der Luft unter Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure über, mit Essigsäureanhydrid und Sand vermischt giebt er neben Benzoësäure: *Benzoylsuperoxyd*  $(C_6H_5COO)_2$  (s. d.) (B. 27, 1959). Benzaldehyd liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam Benzylalkohol und Hydrobenzoïn, mit  $PCl_5$ : Benzalchlorid, zeigt Oxim- und Phenylhydrazonbildung u. s. w.

**Homologe Benzaldehyde.** o-, m-, p-Tolualdehyd siedend bei  $200^0$ ,  $199^0$  und  $204^0$ . Die o- und die m-Verbindung riechen wie Benzaldehyd, die p-Verbindung pfefferartig.

*α*-Tolualdehyd, *Phenylacetaldehyd*  $C_6H_5CH_2CHO$ , Sdep.  $206^0$ , isomer mit den drei Tolualdehyden, entsteht aus phenylessigsaurem und ameisensaurem Kalk; aus Aethylbenzol mit Chromoxychlorid, *α*-Bromstyrol mit Wasser und aus Phenylmilchsäure oder Phenylglycidssäure mit verdünnter Schwefelsäure, aus Phenyl-*α*-chlormilchsäure  $C_6H_5CHOH.CHCl.COOH$  mit Alkalien (B. 16, 1286; A. 219, 179). Phenylpropylaldehyd, *Hydrozimmtaldehyd*  $C_6H_5CH_2CH_2CHO$ , Sdep.  $208^0$ .



**Cuminol.** *p*-Isopropylbenzaldehyd  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[\text{4}]\text{C}_6\text{H}_4[\text{1}]\text{CHO}$ , Sdep.  $235^0$ , sp. Gew. 0,973 ( $13^0$ ), findet sich zugleich mit Cymol (S. 40) im Römischkümmelöl von *Cuminum cyminum* und im Cicutaöl von *Cicuta virosa*, dem Wasserschiefing (B. 26, R. 684). Das Cuminol riecht nach Kümmel. Es geht durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in Cuminsäure, mit Chromsäure in Terephthalsäure (S. 19) über. Mit alkoholischem Kali entstehen *Cuminsäure* (s. d.) und *Cuminalkohol* (S. 167), bei der Destillation über Zinkstaub: *Cymol* (S. 40).

### Abkömmlinge des Benzaldehydes.

**Halogenverbindungen.** Die dem Benzaldehyd entsprechenden Halogenverbindungen entstehen aus ihm durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  und  $\text{PBr}_5$ .

**Benzalchlorid, Benzylidenchlorid, Chlorobenzol, Bittermandelölchlorid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$ , Sdep.  $213^0$ , sp. Gew. 1,295 ( $16^0$ ), entsteht auch aus siedendem Toluol mit Chlor, aus Toluol (A. 139, 318; 146, 322) und  $\text{PCl}_5$  bei  $170$ – $200^0$  und aus Benzaldehyd mit  $\text{COCl}_2$  (Z. f. Ch, [2] 7, 79). Durch Erhitzen mit Wasser auf  $140$ – $160^0$ , oder mit wasserfreier Oxalsäure bei  $60$ – $70^0$  geht es in Benzaldehyd über. **Benzalbromid**, Sdep.  $130$ – $140^0$  bei 20 mm.

**Aether und Ester des Benzaldehyds.** **Benzaldimethyl- und -diäthyläther**, Sdep.  $208^0$  und  $222^0$ , **Benzaldiacetylerster**, Schmp.  $44^0$ , Sdep.  $220^0$  (A. 102, 368; 146, 323), entstehen aus Benzalchlorid mit Natriummethylat, Natriumaethylat und Silberacetat.

**Geschwefelte Benzaldehydabkömmlinge:** vgl. Thioacetaldehyde (I, 200):  $\alpha$ -,  $\beta$ -Trithiobenzaldehyd, Schmp.  $167^0$  und Schmp.  $225^0$ . Polymerer **Thiobenzaldehyd**, Schmp.  $83^0$  (B. 24, 1428). Sie liefern mit Kupferpulver erhitzt **Stilben**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$  (s. d.). **Oxybenzylsulfosaures Kalium**  $(\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{OH})\text{SO}_3\text{K} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$  (Bertagnini, A. 85, 186).

**Stickstoffhaltige Benzaldehydabkömmlinge.** In seinem Verhalten gegen Ammoniak steht Benzaldehyd dem Formaldehyd (I, 202) näher als dem Acetaldehyd, indem er damit in

**Hydrobenzamid, Tribenzaldiamin**  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH})_3\text{N}_2$ , Schmp.  $110^0$ , übergeht, das sich beim Erhitzen in *Amarin* oder *Triphenyldihydroglyoxalin* (s. d.) umlagert.

**Benzalaethylamin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{N}.\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep.  $195^0$ . **Benzalanilin Benzylidenanilin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $45^0$ . Aus *o*-Phenylendiaminen und Benzaldehyden entstehen *Aldehydine* (S. 82).

**Benzalazin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}.\text{N}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $93^0$  (B. 22, R. 134) liefert durch Reduction Dibenzylhydrazin (S. 169) und zerfällt beim Erhitzen für sich in Stickstoff und *Stilben* (s. d.).

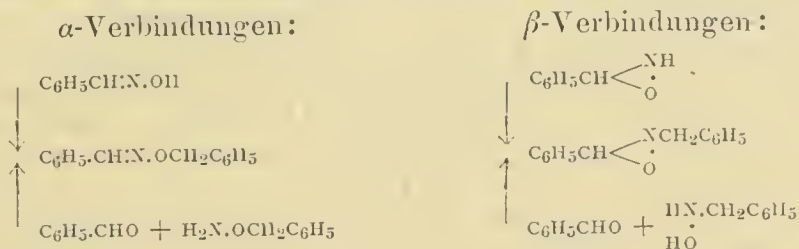
**Benzalphenylhydrazon**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{N}.\text{NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $152^0$  (A. 190, 134), geht durch Oxydation in **Dibenzaldiphenyltetrazon** (S. 117) über.

**Benzhydrazoin**  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N}.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}.\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $55^0$ , entsteht aus Benzaldehyd und Hydrazobenzol (S. 103) bei  $120$ – $150^0$  (B. 19, 2239).

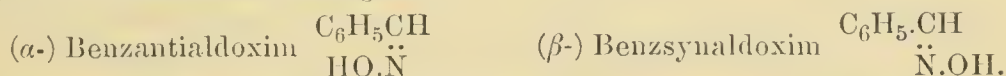
**Benzaldoxime.** Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehyd entsteht das  $\alpha$ -Benzaldoxim, *Benzantialdoxim*, Schmp.  $35^0$ , Sdep.  $117^0$  (14 mm) (B. 26, 2858), das Schwefelsäure, Salzsäure oder Brom (B. 26, 625)



in  $\beta$ -Benzaldoxim, *Isobenzaldoxim*, *Benzsynaldoxim*, Schmp.  $125^0$ , umwandelt. Versucht man die  $\beta$ -Verbindung unter stark vermindertem Druck zu destillieren, so geht sie in die  $\alpha$ -Verbindung über. Durch Behandlung der Natriumverbindungen der isomeren Oxime mit Benzylchlorid bilden sich das flüssige *Benzyl- $\alpha$ -benzaldoxim* und das bei  $82^0$  schmelzende *Benzyl- $\beta$ -benzaldoxim*. Durch Spaltung mit Salzsäure entsteht aus dem Benzyl- $\alpha$ -benzaldoxim das  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin (S. 170) und aus dem Benzyl- $\beta$ -benzaldoxim das  $\beta$ - oder N-Benzylhydroxylamin (S. 170). Beide Benzylhydroxylamine verbinden sich mit Benzaldehyd wieder zu den Benzaldoximen, aus denen sie entstanden. Diesen Beziehungen tragen nach Beckmann die folgenden Strukturformeln Rechnung:



Allein  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoxim vereinigen sich mit Phenylisocyanat zu Verbindungen, die H. Goldschmidt als zwei verschiedene Carbanilidobenzaldoxime  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:NO.CO.NHC}_6\text{H}_5$  betrachtet unter der Voraussetzung, dass Phenylisocyanat sich nur mit Oximen mit freiem Hydroxyl in dieser Art zu vereinigen vermöge. H. Goldschmidt schloss daraus, dass den beiden Benzaldoximen dieselbe Strukturformel zukäme (B. **23**, 2163). Werner und Hantzsch sehen von dieser Grundlage aus die Ursache der Isomerie von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoxim in der räumlichen Anordnung der Hydroxylgruppe die an dem mit Kohlenstoff doppelt gebundenen Oximstickstoff steht. Sie unterscheiden daher die beiden Oxime als Benzanti- und Benzsynaldoxim voneinander (B. **24**, 3481), wobei sie in dem  $\beta$ -Benzaldoxim die Synverbindung sehen, weil es leicht mit Essigsäureanhydrid in Benzonitril übergeht:



Nach V. Meyer beruht die Isomerie der Oxime auf der Configuration des Hydroxylamins (B. **23**, 2407).

Beckmann bewies, dass das  $\beta$ -Benzaldoxim nicht den von H. Goldschmidt erhaltenen, sondern einen isomeren, in jenen leicht übergehenden Körper liefert und dass auch das Benzyl- $\beta$ -benzaldoxim sich mit Phenylisocyanat vereinigt zu

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH.N} \searrow \text{O} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \text{---} \text{CO} \end{array} \quad (\text{B. } \mathbf{27}, 1957).$$

Ähnliche Isomerieverhältnisse wie die Benzaldoxime zeigen viele andere Aldoxime und Ketoxime, sowie die *Benzildioxime* u. a. m.

**Phenylisobenzaldoxim**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{N.C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , Schmp.  $109^0$ , aus Benzaldehyd und  $\beta$ -Phenylhydroxylamin (B. **27**, 1958).

**Benzalamidosulfonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:N.SO}_3\text{H}$  gelbliche Masse, aus Benzalchlorid und Amidosulfonsäure  $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , die durch Wasser leicht in Benzaldehyd und Amidosulfonsäure zerlegt wird (B. **25**, 472).

**Substituirt Benzaldehyde** verhalten sich gegen Oxydations- und Condensationsmittel wie der Benzaldehyd selbst, besonders bemerkenswerth ist die Bildung heterocyclischer Verbindungen aus o-Nitro- und aus o-Amidobenzaldehyd.

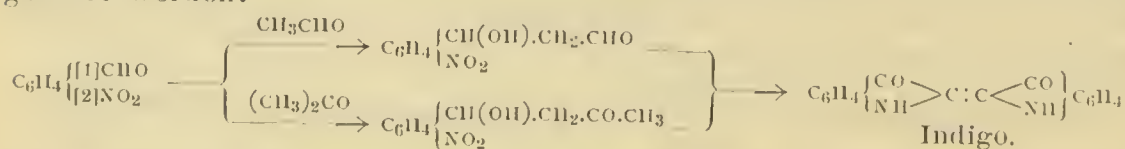
Halogensubstituirt Benzaldehyde entstehen aus halogensubstituirt Benzalchloriden mit Oxalsäure oder Schwefelsäure (A. 272, 148) oder aus kernhalogensubstituirt Zimmtsäuren durch Oxydation:

o-Chlorbenzaldehyd	Schmp. $-4^{\circ}$ , Sdep. $213^{\circ}$ ; Oxim	Schmp. $75^{\circ}$ .
m-Chlorbenzaldehyd	" $17^{\circ}$ , " $213^{\circ}$ ; " "	" $70^{\circ}$ .
p-Chlorbenzaldehyd	" $47^{\circ}$ , " $213^{\circ}$ ; " "	" $106^{\circ}$ .
o-Brombenzaldehyd	" $21^{\circ}$ .	o-Jodbenzaldehyd Schmp. $37^{\circ}$ .
p-Brombenzaldehyd	" $57^{\circ}$ .	p-Jodbenzaldehyd " $73^{\circ}$ .

Nitrosubstituirt Benzaldehyde  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ . Löst man Benzaldehyd in Salpeter-Schwefelsäure, so entsteht hauptsächlich m-Nitrobenzaldehyd neben o-Nitrobenzaldehyd (B. 14, 2803). o-Nitrobenzaldehyd wird durch Oxydation von o-Nitrozimmtsäure mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  in alkalischer Lösung bei Gegenwart von Benzol (B. 17, 121), oder aus ihrem Ester durch Salpetersäure und Natriumnitrit erhalten. p-Nitrobenzaldehyd bildet sich bei der Oxydation von p-Nitrozimmtsäure (B. 14, 2577), aus p-Nitrothol in Schwefelkohlenstoff mit  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  und Wasser (B. 19, 1061), aus p-Nitrobenzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat, aus p-Nitrobenzalchlorid mit Schwefelsäure:

	Schmp.	Schmp.	Schmp.
o-Nitrobenzaldehyd	$46^{\circ}$ ; Oxim	$95^{\circ}$ , Hydrazon	$153^{\circ}$ .
m-Nitrobenzaldehyd	$58^{\circ}$ ; " $63^{\circ}$ ( $\alpha$ ), $118^{\circ}$ ( $\beta$ ),	"	$121^{\circ}$ .
p-Nitrobenzaldehyd	$107^{\circ}$ ; " $128^{\circ}$ ,	"	$155^{\circ}$ .

Ueber das Verhalten der Nitrobenzaldehyde im Thierorganismus vgl. B. 25, 2457. Mit Aldehyd und Aceton condensirt sich o-Nitrobenzaldehyd durch verdünnte Natronlange zu o-Nitrophenylmilchsäurealdehyd und o-Nitrophenylmilchsäuremethyleketon, die durch Natronlange in Indigo übergeführt werden:



5-Nitro-2-chlorbenzaldehyd  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{ClCHO}$ , Schmp.  $80^{\circ}$  Oxim Schmp.  $147^{\circ}$ , letzteres geht beim Kochen mit Alkali glatt in Nitrosalicylsäure über (B. 26, 1253). 3-Nitro-4-brombenzaldehyd  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{BrCHO}$ , Schmp.  $103^{\circ}$ ; Oxim Schmp.  $145^{\circ}$  (B. 24, 3775).

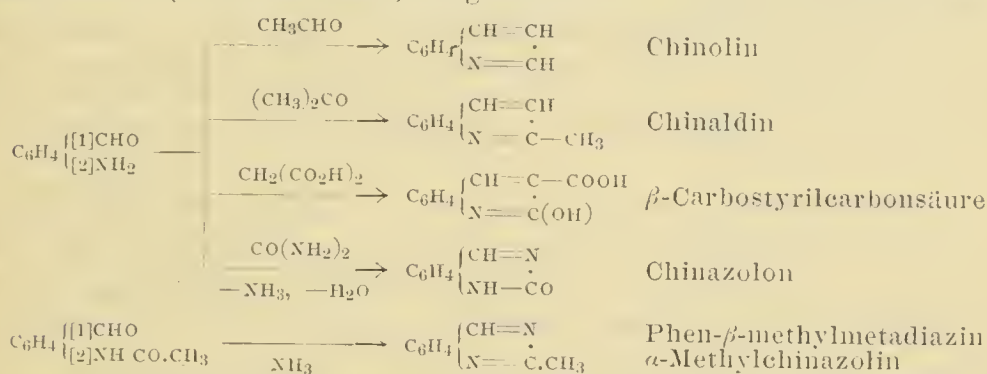
**Amidobenzaldehyde**  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ . Die o- und p-Verbindung wurden aus ihren Oximen, den Schwefelammonium-Reductionsproducten des o- und p-Nitrobenzaloxims, mit Eisenchlorid erhalten (B. 15, 2004; 16, 1998). o-Amidobenzaldehyd entsteht auch durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd und von Anthranil (s. d.) mit Eisenvitriol und Ammoniak (B. 17, 456), m-Amidobenzaldehyd durch Reduction von m-Nitrobenzaldehyd mit Zinn und Eisessig.

o-Amidobenzaldehyd	Schmp. $39^{\circ}$ ; Oxim	Schmp. $132^{\circ}$ ; Acetverb.	Schmp. $70^{\circ}$ .
m-Amidobenzaldehyd, gelb, amorph;	"	" $88^{\circ}$ ;	" —
p-Amidobenzaldehyd	Schmp. $70^{\circ}$ ; " $124^{\circ}$ ;	"	" $155^{\circ}$ .

p-Dimethyl- und p-Diaethylamidobenzaldehyd, Schmp.  $73^{\circ}$ , Schmp.  $81^{\circ}$ , entstehen aus den Condensationsproducten von Chloral und Dialkylanilin,

z. B. dem *p*-Dimethylamidophenyl-trichloräthylalkohol  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CCl}_3$  mit alkoholischem Kali (B. 19, 365). Der *p*-Dimethylamidobenzaldehyd condensirt sich mit Dimethylanilin zu *Hexamethylleukanilin* (s. d.).

Heteroringbildungen des o-Amidobenzaldehyds. Mit Körpern, welche eine  $\text{CH}_2\text{-CO}$  Gruppe enthalten, vereinigt sich der o-Amidobenzaldehyd besonders leicht bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge. Die zunächst entstehenden aldolartigen Producte spalten sofort Wasser ab unter Bildung von Chinolin oder seinen Abkömmlingen. o-Amidobenzaldehyd giebt mit Acetaldehyd: *Chinolin*; mit Aceton: *Chinaldin*; mit Malonsäure:  *$\beta$ -Carbostyrlcarbonsäure* (B. 25, 1752). Mit Harnstoff vereinigt sich o-Amidobenzaldehyd zu *Chinazolon* (B. 28, 1037). Durch alkoholisches Ammoniak werden die Acidyl-o-amidobenzaldehyde in Chinazoline oder Metadiazinen (B. 27, 280, 443) umgewandelt:



Benzaldehyd-m-sulfosäure  $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , weisse zerfliessliche Krystalle (B. 24, 791).

### 3. Aromatische Monoketone.

Die Oxydationsproducte der secundären einkernigen aromatischen Alkohole sind gemischte Ketone, in denen die CO Gruppe mit einem aromatischen und einem aliphatischen Kohlenwasserstoffrest vereinigt ist. Ketone, in denen zwei Benzolreste durch die CO Gruppe verbunden sind, wie im Benzophenon oder Diphenylketon, werden später im Anschluss an die entsprechenden Kohlenwasserstoffe, wie Diphenylmethan, abgehandelt.

Bildungsweisen. Die gemischten aromatisch-aliphatischen Ketone entstehen meist nach denselben Reactionen, nach denen man die aliphatischen Ketone erhält (vgl. I, 206): 1) Aus secundären Alkoholen, wie Phenylmethylecarbinol, durch Oxydation.

2) Aus Phenylacetylen mit Schwefelsäure:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\cdot\text{CH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$ . Kernsyntetisch: 3) Durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze einer aromatischen Monocarbonsäure und einer Fettsäure. 4) Aus Säurechloriden mit Zinkalkylen (A. 118, 20). 5) Aus Benzolen durch Einwirkung von Fettsäurechloriden und Aluminiumchlorid unter Verdünnung mit  $\text{CS}_2$ . 6) Durch Spaltung von  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren, z. B. Mono- und Diälylbenzoylessigsäuren (B. 16, 2131) mit alkoholischem Kali.



Eigenschaften und Verhalten. Die gemischten aromatisch-aliphatischen Ketone sind farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeiten, die nicht unangenehm riechen. 1) Durch Reduction gehen sie in secundäre Alkohole über.

2) Durch Oxydation a) mit Chromsäuremischung geben die Ketone  $C_6H_5COR'$  durch Abspaltung des Alkyls: Benzoësäure, b) mit Kaliumpermanganat:  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren (B. **23**, R. 640; **24**, 3543; **26**, R. 191). 3) Durch Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium werden aus Phenylmethylketonen eigenthümlicher Weise Säuren und Säureamide gebildet:



4) Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen aus Acetylbenzolen Benzolsulfosäuren (B. **19**, 2623).

5) Diejenigen Ketone, bei denen die CO Gruppe an dem Benzolring steht, verbinden sich nicht mit Alkalibisulfiten. 6) Mit Hydroxylamin bilden die Phenylalkylketone, wie es scheint, im Gegensatz zum Benzaldehyd, nur je ein Oxim (vgl. *Benzophenone*); 7) mit Phenylhydrazin geben sie: Phenylhydrazone.

**Acetophenon**, *Phenylmethylketon*, *Acetylbenzol*  $C_6H_5COCH_3$ , Schmp.  $20^\circ$ , Sdep.  $202^\circ$ , krystallisirt in grossen Blättern und findet unter dem Namen *Hypnon* als Hypnoticum Verwendung. Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus Phenylmethylcarbinol, 2) aus Phenylacetylen, 3) aus benzoësaurem und essigsaurem Calcium, 4) aus Benzoylchlorid und Zinkmethyl, 5) aus Benzol, Acetylchlorid und Aluminiumchlorid, 6) aus Benzoylacetessigester  $C_6H_5CO.CH(COCH_3).COOC_2H_5$  und Benzoylessigester. Die Reactionen 3) und 5) dienen als Darstellungsmethoden.

Acetophenon wird leicht zu Phenylmethylecarbinol reducirt und mit Chromsäure zu Benzoësäure, mit Kaliumpermanganat zu Phenylglyoxylsäure oxydirt.

Acetophenon ist wie das Aceton in zahlreiche kernsynthetische Reactionen eingeführt worden, von denen hier einige der einfachsten zu erwähnen sind. Es lässt sich zu *Dypnon* (s. d.) und zu [1,3,5]-*Triphenylbenzol* condensiren, zwei Körper, die zu Acetophenon in demselben Verhältniss stehen, wie Mesityloxyd und Mesitylen zu Aceton. Mit Blausäure vereinigt es sich zu dem Nitril der  $\alpha$ -Phenylmilchsäure. Chlor substituirt bei höherer Temperatur die Methylgruppe,  $PCl_5$  den Ketosauerstoff unter Bildung von Acetophenonchlorid (A. **217**, 105). Mit Amylnitrit und Natriumaethylat giebt Acetophenon das *Isonitrosoacetophenon*, das bei dem *Phenylglyoxal* (s. d.) abgehandelt wird.

**Acetophenonoxim**  $C_6H_5.C(N.OH)CH_3$ , Schmp.  $59^\circ$ , ist nur in einer Modification bekannt (B. **24**, 3482). Durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure oder Salzsäure in Eisessiglösung erfährt es, wie Beckmann entdeckte, eine merkwürdige intramolekulare Atomverschiebung (Beckmann'sche Umlagerung, B. **20**, 2580; **23**, 2746), indem es in Acetanilid  $C_6H_5.NHCOCH_3$  (S. 68) übergeht. Diese Re-

action zeigen auch andere Ketoxime; sie wurde zur Bestimmung der Lage der doppelten Bindung in höheren Olefinmonocarbonsäuren (I, 281) und zur Spaltung von Ringketonen verwendet.

Acetophenonphenylhydrazon, Schmp. 105<sup>0</sup>.

**Homologe des Acetophenons.** Die zahlreichen Homologen des Acetophenons kann man in zwei Gruppen einteilen: A. Ketone, deren CO Gruppe am Benzolring steht: acidylirte Benzole. B. Ketone, deren CO Gruppe nicht unmittelbar am Benzolring steht: phenylirte Fettketone.

A. **Acidylirte Benzole** sind besonders nach den allgemeinen Bildungsweisen 3), 5) und 6) (S. 177) dargestellt worden. Zunächst werden einige auch als benzoylirte Paraffine und Cycloparaffine, dann einige als homobenzoylirte Paraffine aufzufassende Ketone zusammengestellt:

Propiophenon, *Propionylbenzol*, Sdep. 210<sup>0</sup>; Oxim Schmp. 53<sup>0</sup>, Sdep. 165<sup>0</sup> (38 mm) (B. 26, 1427).

Butyrophenon, *Benzoylpropan* . . . Sdep. 222<sup>0</sup>.

Butylphenylketon, *Benzoylbutan* . . . „ 237<sup>0</sup>.

Isobutylphenylketon . . . „ 230<sup>0</sup>.

Isoamylphenylketon . . . „ 240<sup>0</sup>.

Diaethylacetophenon  $C_6H_5COCH(C_2H_5)_2$  „ 230<sup>0</sup>.

Hexylphenylketon . . . Schmp. 17<sup>0</sup> „ 155<sup>0</sup> (15 mm).

Palmitylbenzol  $C_6H_5CO.C_{15}H_{31}$ , Schmp. 59<sup>0</sup>, Sdep. 251<sup>0</sup> (15 mm).

Benzoyltrimethylen  $C_6H_5CO.CH<\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}>$ , Sdep. 239<sup>0</sup>, aus Trimethylenbenzoylessigsäure beim Erhitzen auf 200<sup>0</sup>. Oxim, Schmp. 88<sup>0</sup>.

Benzoyltetramethylen  $C_6H_5COCH<\begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix}>CH_2$ , Sdep. 258<sup>0</sup> (B. 25, R. 372), aus Tetramethylen-carbonsäurechlorid (S. 7).

Kernacidylirte Alkylbenzole, homobenzoylirte Paraffine. Das p-Acetyltoluol entsteht auch aus Cymol mit conc. Salpetersäure (S. 40), Acetyl-3,4-(o-)xylol aus Campher mit conc. Schwefelsäure (B. 26, R. 415):

p-Acetyltoluol  $CH_3CO[4].C_6H_4[1].CH_3$  Sdep. 224<sup>0</sup>.

1-Acetyl-3,4-(o-)xylol . . . „ 246<sup>0</sup>.

1-Acetyl-2,4-(m-)xylol . . . „ 247<sup>0</sup>.

Acetyl-p-xylol . . . „ 224<sup>0</sup>.

Acetyl-mesitylen . . . „ 235<sup>0</sup> (B. 24, 3542).

1-Acetyl-2,3,4,6-durol . . . „ 254<sup>0</sup> }

1-Acetyl-2,4,5,6-durol . Schmp. 63<sup>0</sup> „ 251<sup>0</sup> } (B. 20, 3095).

B. **Phenylirte Fettketone** wurden nach Methode 3), 4) und 6) (S. 177) bereitet:

Phenylacetone, *Benzylmethylketon*  $C_6H_5CH_2CO.CH_3$ , Sdep. 215<sup>0</sup>.

Benzyläthylketon  $C_6H_5CH_2.CO.CH_2CH_3$  . . . „ 226<sup>0</sup>.

Benzylacetone  $C_6H_5CH_2CH_2CO.CH_3$  . . . „ 235<sup>0</sup>.

(B. 14, 889.)

**Substituirte Acetophenone:** Halogensubstituirte Acetophenone. Die in der Methylgruppe halogensubstituirten Acetophenone werden im Anschluss an die entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindungen abgehandelt: *Benzoylcarbinol* (s. d.), *Phenylglyoxal* (s. d.) und *Phenylglyoxylsäure* (s. d.). p-Halogenacetophenone, wie  $Cl.C_6H_4.COCH_3$ ,

wurden aus Halogenbenzolen und Acetylchlorid mit Aluminiumchlorid erhalten (vgl. Halogenthiophenketone) (B. **24**, 997, 3766):

p-Chloracetophenon, *Acetyl-p-chlorbenzol*, Schmp.  $20^{\circ}$ , Sdep.  $230^{\circ}$  (B. **18**, R. 502).

p-Bromacetophenon, *Acetyl-p-brombenzol*, „  $51^{\circ}$ .

p-Jodacetophenon, *Acetyl-p-jodbenzol*, „  $83^{\circ}$ .

Nitrosubstituirte Acetophenone. Löst man Acetophenon in conc. Salpetersäure, so entsteht in der Kälte vorwiegend m-Nitroacetophenon, bei  $30-40^{\circ}$  mehr o-Nitroacetophenon (B. **18**, 2238). Die drei isomeren Nitroacetophenone  $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  oder Acetylnitrobenzole erhält man aus den drei *Nitrobenzoylacetestigestern* (s. d.) (A. **221**, 323). Das p-Nitroacetophenon bildet sich auch aus p-*Nitrophenylpropiolsäure* (s. d.) durch conc. Schwefelsäure, indem das zunächst entstehende *Nitrophenylacetylen* Wasser anlagert (A. **212**, 160) (s. Bildungsweise 2) S. 177).

o-Nitroacetophenon, eigenthümlich riechendes Oel.

m-Nitroacetophenon, Schmp.  $93^{\circ}$ , Oxim Schmp.  $131^{\circ}$  (B. **15**, 3063).

p-Nitroacetophenon, „  $80^{\circ}$ .

Amidosubstituirte Acetophenone. o-, m- und p-Amidobenzophenon  $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  entstehen durch Reduction der Nitroacetophenone (A. **221**, 326). Das o-Amidoacetophenon wurde auch aus o-*Amidophenylpropiolsäure* (s. d.) durch Kochen mit Wasser (B. **15**, 2153) und aus o-*Amidophenylacetylen* mit conc. Schwefelsäure (B. **17**, 964), ferner in geringer Menge neben p-Amidoacetophenon beim Kochen von Anilin mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink erhalten (B. **18**, 2688):

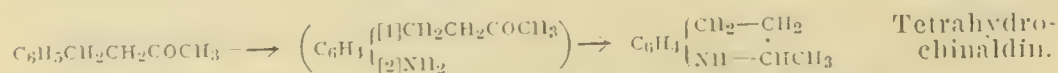
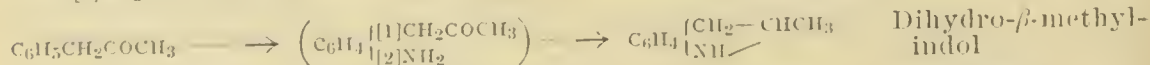
o-Amidoacetophenon, Sdep.  $247^{\circ}$ , süßlich riechendes Oel.

m-Amidoacetophenon, Schmp.  $93^{\circ}$ .

p-Amidoacetophenon, „  $106^{\circ}$  Oxim, Schmp.  $147^{\circ}$  (B. **20**, 512).

Eine wässrige Lösung von o-Amidoacetophenonchlorhydrat färbt einen Fichtenspahn intensiv orangeroth.

Heteroringbildungen aromatischer o-Amidoketone. Erwärmt man o-Amidoacetophenon mit Aceton und Natronlauge, so entsteht Dimethylehinolin (B. **19**, 1037). Aus Phenylaceton (S. 179) und Benzylaceton werden beim Nitriren ölige Nitroverbindungen erhalten, die bei der Reduction in  $\beta$ -Methyldihydroketol und in Tetrahydrochinaldin (B. **14**, 889) übergehen, indem die zunächst entstandenen o-Amidoverbindungen (vielleicht die o-Amidoalkohole) intramolekulare Anhydridbildung erleiden:



Acetophenonsulfosäure  $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCH}_3$  (B. **19**, 2626).

#### 4. Aromatische Monocarbonsäuren.

Ersetzt man den Wasserstoff im Benzol und seinen Homologen durch die Carboxylgruppe, so erhält man die aromatischen Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppe entweder, wie bei den Benzol-



carbonsäuren, unmittelbar mit dem Benzolring verbunden ist oder Wasserstoff in einer Alkylseitenkette vertritt:

$C_6H_5CO_2H$	$C_6H_4(CO_2H)_2$	$C_6H_3(CO_2H)_3$	. . . .	$C_6(CO_2H)_6$
Benzoësäure	Phtalsäuren	Benzoltricarbonsäuren		Mellithsäure
$CH_3C_6H_4CO_2H$	$(CH_3)_2C_6H_3CO_2H$	$C_6H_5CH_2CO_2H$		$C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$
Toluylsäuren	Xyllysäuren	Phenyllessigsäure $\alpha$ -Toluylsäure		Hydrozimmtsäure $\beta$ -Phenylpropionsäure.

Im Anschluss an die einwerthigen aromatischen Alkohole sind zunächst nur die Monocarbonsäuren abzuhandeln.

Allgemeine Bildungsweisen. 1) Während man die aliphatischen Monocarbonsäuren oder Paraffinmonocarbonsäuren nicht durch Oxydation der Paraffine darstellen kann, erhält man leicht aromatische Carbonsäuren aus den homologen Benzolkohlenwasserstoffen durch Oxydation der Seitenketten zu Carboxylgruppen. Die Bedeutung dieser Reaction für die Ermittlung der Constitution der Alkylbenzole wurde schon S. 35 erörtert. Die geeignetsten Oxydationsmittel sind Chromsäure, verdünnte Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Ferridcyankalium.

a) Oxydation mit Chromsäure. Von aromatischen Verbindungen mit zwei kohlenstoffhaltigen Seitenketten werden durch Chromsäure nur die Para- und Metaisomeren, erstere leichter als die letzteren zu Carbonsäuren oxydirt, während die Orthoderivate nicht angegriffen oder völlig verbrannt werden (S. 23). Bei substituirten Alkylbenzolen wird die Oxydation einer Alkylgruppe mit Chromsäure durch eine in o-Stellung zu der Alkylgruppe stehende negative Gruppe verhindert (B. 15, 1021). Man führt die Oxydationen entweder mit freier Chromsäure in Eisessig aus, oder mit einem Gemisch von Kaliumdichromat (3 Th.) und Schwefelsäure (3 Th.), die mit 2—3 Volum Wasser verdünnt ist.

b) Oxydation mit Salpetersäure. Um die nitrirende Wirkung der Salpetersäure möglichst zu vermeiden, verdünnt man sie mit 3 Theilen Wasser und kocht damit den zu oxydirenden Kohlenwasserstoff. Zur Beseitigung der stets entstehenden Nitrosäuren behandelt man die rohen Carbonsäuren mit Zinn und conc. Salzsäure, wodurch die Nitrosäuren in Amidosäuren verwandelt werden, die sich in Salzsäure lösen.

Bei Kohlenwasserstoffen mit verschiedenen Alkylseitenketten oxydiren Chromsäure und Salpetersäure gewöhnlich zunächst das höhere Radical, auch erhält man unter Umständen Ketone als Zwischenproduct (vgl. Cymol S. 40).

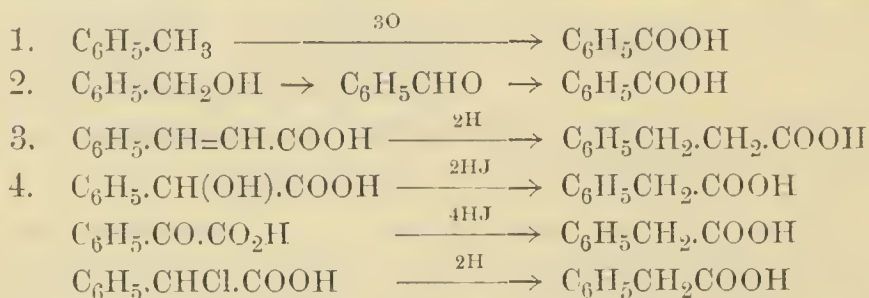
c) Die Oxydation mit Kaliumpermanganat findet häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, wobei auch die Orthoderivate der Oxydation unterliegen, ohne dass eine völlige Zerstörung des Benzolkernes stattfindet.<sup>1</sup>

d) Durch Ferridcyankalium wird Methyl zu Carboxyl oxydirt, wenn eine Nitrogruppe sich zur Methylgruppe in Orthostellung befindet, nicht aber wenn sie in Metastellung steht (B. 22, R. 501).

2) Durch Oxydation der entsprechenden primären aromatischen Alkohole und Aldehyde.

3) Aus ungesättigten Monocarbonsäuren durch Addition von Wasserstoff. Aus Zimmtsäure entsteht Hydrozimmtsäure.

4) Aus phenylirten Oxyfettsäuren und halogensubstituierten aromatischen Säuren und Ketonecarbonsäuren durch Reduction.



Kernsynthetische Reactionen. 5) Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Brombenzole (Kekulé).

6) Einwirkung von Natrium und Chlorkohlensäureester auf bromirte Kohlenwasserstoffe (Würtz).

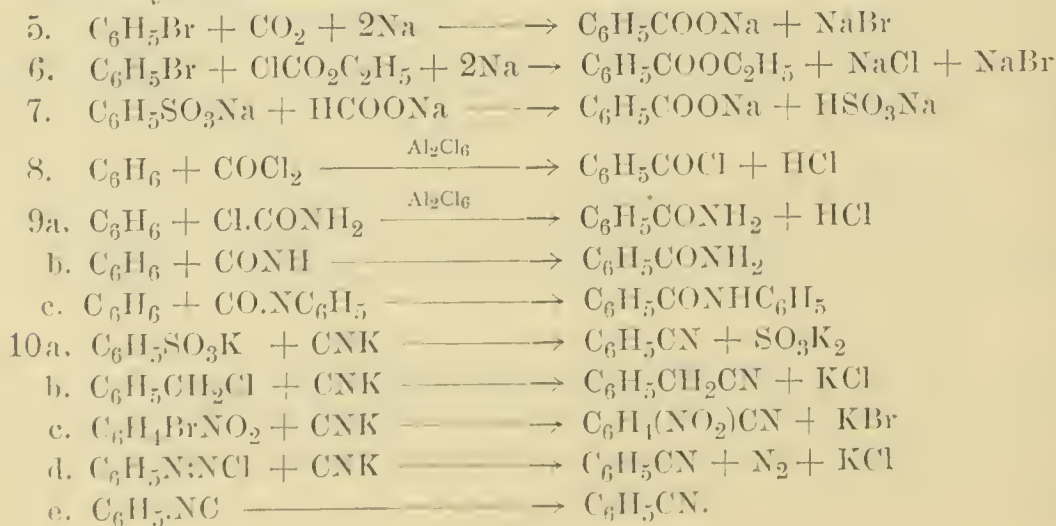
7) Schmelzen der Salze der Sulfosäuren mit Natriumformiat.

8) Einwirkung von Kohlenoxychlorid auf Benzole bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, wobei zunächst Säurechloride erhalten werden.

9) Einwirkung a) von Harnstoffchloriden auf Benzole, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es entstehen zunächst Säureamide. Man kann bei dieser Reaction die Harnstoffchloride ersetzen b) durch Cyanursäure, c) nascirende Cyansäure und durch Carbanil.

10) Durch Synthese der Säurenitrile a) aus den Salzen der Sulfosäuren durch Schmelzen mit Cyankalium, b) aus Phenylalkylchloriden mit Cyankalium, c) aus den Bromnitrobenzolen durch Erhitzen mit Cyankalium, d) aus den Diazosalzen mit Cyankalium und Kupfervitriol, e) aus den Isonitrilen durch Erhitzen für sich. Durch Erhitzen mit Mineralsäuren oder Alkalien werden die Nitrile in die Carbonsäuren umgewandelt.

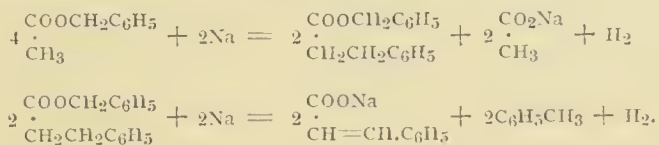
Kernsynthesen:



11) Zersetzung der Einwirkungsproducte von Phenylalkylchloriden, wie Benzylchlorid, auf Natriumacetessigester, also z. B. von Benzylacetessigester durch Alkalien.

12) Zersetzung von Phenylsubstitutionsproducten der Malonsäurereihe, wie Benzylmalonsäure, durch Hitze.

13) Einwirkung von Natrium auf die Acetate, Propionate u. s. w. von Phenylcarbinolen: Benzylacetat giebt dabei Phenylpropionsäurebenzylester und Phenylacrylsäure, Benzylpropionat giebt Phenylbuttersäurebenzylester und Phenylcrotonsäure (A. 193, 321; 204, 200):



Vorkommen, Eigenschaften und Verhalten. Theils in freiem Zustand, theils in Form von Verbindungen finden sich aromatische Säuren in Harzen und Balsamen, auch im Thierorganismus, s. Benzoësäure. Einige treten bei der Fäulniss der Eiweisskörper auf, s. Hydrozimmtsäure (B. 16, 2313).

Die aromatischen Säuren sind feste krystallinische Körper, die meist unzersetzt sublimiren. Sie sind in Wasser meist schwer löslich und werden daher aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren gefällt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam oder Zinkstaub können einige zu Aldehyden, durch Erhitzen mit conc. HJ Säure oder mit Jodphosphonium zu Kohlenwasserstoffen reducirt werden. Beim Erhitzen mit Kalk oder besser Natronkalk werden sie unter Abspaltung der Carboxyle in Kohlenwasserstoffe verwandelt (vgl. Methan I, 75).

Aus den Polycarbonsäuren entstehen hierbei zunächst als Zwischenproducte Säuren mit weniger Carboxylen; so entsteht aus Phthalsäure zunächst Benzoësäure und dann Benzol.

Der Wasserstoff des Benzolrestes kann in den aromatischen Säuren, ganz in derselben Weise wie in den Kohlenwasserstoffen oder Phenolen, durch Halogene und die Gruppen NO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>H, NH<sub>2</sub>, OH u. a. m. ersetzt werden. Im Uebrigen sind sie den Fettsäuren ganz ähnlich und bilden ganz entsprechende Derivate durch Veränderung der Carboxylgruppe.

**Benzoësäure**, *Phenylameisensäure* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH, Schmp. 120<sup>0</sup>, Sdep. 250<sup>0</sup>, findet sich in freiem Zustand in einigen Harzen, namentlich in der Benzoë, dem Harz von *Styrax benzoin*, im Drachenblut, dem Harz von *Daemonorops Draco*, ferner im Peru- und Tolubalsam, in denen auch ihr Benzylester vorkommt. Als Hippursäure (S. 191) tritt sie im Harn der Herbivoren auf.



Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) und 2) (S. 181) aus Toluol, Benzylalkohol und Benzaldehyd durch Oxydation, sowie aus allen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Carbonsäuren und deren Abkömmlingen, die sich vom Benzol durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch eine einwerthige Seitenkette ableiten. Auch durch Oxydation von reinem Benzol entsteht Benzoësäure, was vielleicht auf die Oxydation von zunächst gebildetem Diphenyl zurückzuführen ist (A. 221, 234). Aus Toluol kann man die Benzoësäure auch so gewinnen, dass man das Toluol in Benzylchlorid umwandelt und dieses oxydirt (s. Darstellung), oder dass man Benzotrichlorid mit Wasser, concentrirter Schwefelsäure, oder wasserfreier Oxalsäure erhitzt. Ferner wird Benzoësäure nach den kernsynthetischen Reactionen 5) bis 10) aus Benzol, Brombenzol, benzolsulfosaurem Natrium und aus Anilin vermittelt des Diazobenzolchlorides oder des Phenylcarbylamins erhalten (S. 182). Uebrigens lässt sich auf Benzol  $\text{CO}_2$  mittelst Aluminiumchlorid unmittelbar übertragen und so Benzoësäure gewinnen.

Geschichte. Die Benzoësäure wurde schon im Anfang des 17ten Jahrhunderts aus Benzoë durch Sublimation bereitet. 1775 lehrte Scheele die Benzoësäure mit Kalkmilch der Benzoë entziehen und aus der Lösung ihres Kalksalzes ausfällen. 1832 ermittelten Liebig und Wöhler im Verlaufe ihrer berühmten Arbeit über das Radical Benzoyl die Elementarzusammensetzung der Säure und lehrten ihren Zusammenhang mit Benzaldehyd, sowie die einfachsten Umwandlungsproducte der Säure kennen. Auf den Altmeister Berzelius machte diese Untersuchung einen so tiefen Eindruck, dass er statt Benzoyl für das neue, aus mehr als zwei Elementen bestehende Radical die Namen Proïn oder Orthrin vorschlug, von  $\pi\rho\omega\iota$ , der Beginn des Tages oder  $\delta\phi\theta\gamma\sigma$ , die Morgendämmerung, weil nunmehr für die organische Chemie ein neuer Tag anbreche. 1834 erhielt Mitscherlich aus der Benzoësäure durch Destillation mit Kalk das Benzol, was ihn veranlasste, die Benzoësäure als ein Kohlensäurederivat dieses Kohlenwasserstoffs aufzufassen. Seit jener Zeit diene die Benzoësäure besonders nach Aufstellung der Benzoltheorie durch Aug. Kekulé in immer wachsendem Maasse als Ausgangskörper für die Darstellung zahlloser Abkömmlinge; sie ist die am eingehendsten untersuchte Carbonsäure. Erleichtert wird das Studium der Benzoësäureabkömmlinge dadurch, dass die Benzoësäure ihre Krystallisationsfähigkeit auf die Mehrzahl ihrer Abkömmlinge überträgt (I, 267).

Darstellung. Aus Benzoë durch Sublimation, oder durch Auskochen mit Kalkmilch und Fällen mit Salzsäure. Aus Hippursäure durch Kochen mit Salzsäure. Aus Benzylchlorid durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure (B. 10, 1275). Aus phitalsaurem Kalk durch Erhitzen mit Kalkhydrat auf  $350^\circ$ .

Eigenschaften und Verhalten. Die Benzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, in weissen glänzenden Blättchen. Sie ist leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (1 Th. in

640 Th, Wasser von 0°). Ihre Dämpfe riechen eigenthümlich und reizen zum Husten. Die durch Sublimation aus Siambenzoë gewonnene Benzoësäure ist officinell.

Beim Erhitzen mit Kalk zerfällt die Benzoësäure in Benzol und  $\text{CO}_2$  (s. d.). Durch Reduction kann die Benzoësäure in *Tetra-* und *Hexahydrobenzoësäure* (s. d.) umgewandelt werden.

Salze. Die Salze der Benzoësäure sind meist in Wasser leicht löslich. Eisenchlorid fällt aus den neutralen Lösungen einen röthlichen Niederschlag von benzoësaurem Eisenoxyd. Kaliumsalz  $2\text{C}_7\text{H}_5\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln. Calciumsalz  $(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2\text{Ca} + 3\text{H}_2\text{O}$  bildet glänzende Prismen oder Nadeln. Silbersalz  $\text{C}_7\text{H}_5\text{AgO}_2$  krystallisirt aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen.

**Homologe der Benzoësäure.** Man kann die Homologen der Benzoësäure, ähnlich wie die homologen Benzaldehyde und Acetophenone, in zwei Gruppen eintheilen: in Alkylbenzoësäuren, bei denen die  $\text{CO}_2\text{H}$  Gruppe am Benzolkern steht, wie in der Benzoësäure selbst, und in Phenylfettsäuren, bei denen sich die Carboxylgruppe in einer aliphatischen Seitenkette eines Alkylbenzols befindet. Die erstere Gruppe ist der Benzoësäure natürlich näher verwandt als die zweite Gruppe.

**Alkylbenzoësäuren.** Toluylsäuren oder Monomethylbenzoësäuren  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$  sind isomer mit der *o-Toluylsäure* oder *Phenyllessigsäure* (S. 187). Sie entstehen aus den drei Xylole durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, ferner aus Brom- und Jodtoluolen nach den kernsyntetischen Methoden 5) und 6), sowie aus den drei Toluidinen nach Methode 10c). Die *o-Toluylsäure* wird auch aus Phtalid durch Reduction mit Jodwasserstoff (B. 20, R. 378), die *p-Toluylsäure* durch Oxydation von Cymol (S. 40) mit verdünnter Salpetersäure gewonnen.

*o-Toluylsäure*, Schmp.  $102^\circ$ .

*m-Toluylsäure*, „  $110^\circ$ , Sdep.  $263^\circ$ .

*p-Toluylsäure*, „  $180^\circ$ , „  $275^\circ$ .

**Aethylbenzoësäuren**  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ . Die drei Isomeren sind bekannt. Die *o-Säure* wurde durch Reduction von *o*-Acetophenon und von Phtalylelessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{C} & \text{CHCO}_2\text{H} \\ & \text{>} \text{o} \\ \text{CO} & \end{cases}$  mit Jodwasserstoff (B. 10, 2206) und von Chlorvinylbenzoësäuren mit Natriumamalgam erhalten (B. 27, 2761).

*o-, m-, p-Aethylbenzoësäure*: Schmp.  $68^\circ$ ,  $47^\circ$ ,  $112^\circ$  (B. 21, 2830, A. 216, 218).

**Dimethylbenzoësäuren**  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$ . Von diesen ist die Mesitylensäure am wichtigsten. Sie entsteht aus Mesitylen, dem symmetrischen oder [1,3,5]Trimethylbenzol (S. 39) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure und geht beim Erhitzen mit Kalk in Iso- oder *m*-Xylol über. Auf diesen Reactionen beruht der Nachweis, dass Isoxylol (S. 38) und seine Oxydationsproducte: die *m-Toluylsäure* und Isophthalsäure, *m*-Disubstitutionsproducte des Benzols sind

(S. 20). Bei der weiteren Oxydation giebt die Mesitylsäure: *Uvitinsäure* und *Trimesinsäure*.

	Schmp.	
1,2-Dimethyl-3-benzoësäure, <i>α-Hemellithsäure</i> ,	144°	(B. 19, 2518).
1,2-Dimethyl-4-benzoësäure, <i>p-Xylylsäure</i> . .	163°	(B. 17, 2374).
1,3-Dimethyl-2-benzoësäure, . . . . .	98°	(B. 11, 21).
1,3-Dimethyl-4-benzoësäure, . . . . .	126°	(B. 12, 1968).
1,3-Dimethyl-5-benzoësäure, <i>Mesitylsäure</i> . .	166°	(A. 141, 144).
1,4-Dimethyl-2-benzoësäure, <i>Isoxylylsäure</i> . .	132°	Sdep. 268°, (A. 244, 54).

**Propylbenzoësäuren**  $C_3H_7.C_6H_4CO_2H$ . Es sind o- und p-n-Propyl- und p-Isopropylbenzoësäure bekannt, von denen die p-Isopropylbenzoësäure oder Cuminsäure, das Oxydationsproduct von Cuminol (S. 174) (B. 11, 1790) bemerkenswerth ist. Die Cuminsäure entsteht auch bei der Oxydation von Cymol (S. 40) im Thierorganismus. Durch Chromsäure wird die Cuminsäure zu *Terephtalsäure*, durch Kaliumpermanganat zu p-Oxyisopropylbenzoësäure und p-Acetylbenzoësäure oxydirt.

o,n-Propylbenzoësäure,	Schmp.	58°	(B. 11, 1014).
p,n-Propylbenzoësäure,	„	138°	(B. 21, 2231).
o-Isopropylbenzoësäure,	„	51°	(A. 248, 63).
Cuminsäure, p-Isopropylb.	„	117°	(A. 219, 279; B. 20, 860).

**Trimethylbenzoësäuren** sind fünf bekannt. Die Durylsäure entsteht aus Durol, die α, β und γ-Isodurylsäure aus Isodurol (B. 27, 3446) durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure, die β-Isodurylsäure oder Mesitylencarbonsäure auch aus Acetylmesitylen (S. 179) (B. 25, 503):

1,2,3-Trimethyl-4-benzoësäure, <i>Prehnitylsäure</i> ,	Schmp.	167°.
1,2,3-Trimethyl-5-benzoësäure, <i>α-Isodurylsäure</i> ,	„	215°.
1,2,4-Trimethyl-5-benzoësäure, <i>Durylsäure</i> . . .	„	150°.
1,2,4-Trimethyl-6-benzoësäure, <i>γ-Isodurylsäure</i> . .	„	127°.
1,3,5-Mesitylencarbonsäure, <i>β-Isodurylsäure</i> . . .	„	152°.

**Tetramethylbenzoësäuren** sind ebenfalls mehrere bekannt, von denen die 1,2,3,4-Tetramethyl-5-benzoësäure, Schmp. 165°, das Oxydationsproduct des Pentamethylbenzols, hier angeführt werden möge (B. 20, 3287).

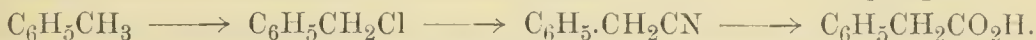
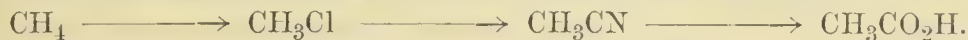
**Pentamethylbenzoësäure**  $(CH_3)_5C_6CO_2H$ , Schmp. 210°, nach Bildungsweise 8) (B. 22, 1221) Nitril s. S. 193.

**Phenylfettsäuren.** Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind die Phenylelessigsäure oder α-Toluylsäure, die β-Phenylpropionsäure oder Hydrozimmtsäure und α-Phenylpropionsäure oder Hydrotropasäure. Der Auf- und Abbau der Phenylfettsäuren kann auf ähnliche Weise bewirkt werden, wie der Auf- und Abbau der Fettsäuren (I, 247). Für die Gewinnung der Phenylfettsäuren kommen besonders die allgemeinen Bildungsweisen 2), 3), 4), 10b), 11), 12) und 13) S. 181—183 in Betracht.

**Phenylelessigsäure, Alphetoluylsäure**  $C_6H_5.CH_2CO_2H$ , Schmp. 76°, Sdep. 262°. Die Phenylelessigsäure entsteht aus Toluol, wie die Essig-



säure aus Methan, indem das Toluol in Benzylchlorid, dieses in Benzylcyanid umgewandelt (s. Bildungsweise 10b S. 182) und letzteres mit Schwefelsäure erwärmt wird (B. **19**, 1950; **20**, 592):



Aus Phenylchloroessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl.CO}_2\text{H}$  (B. **14**, 240), Phenylglycol-säure oder *Mandelsäure*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH).CO}_2\text{H}$  und Phenylglyoxylsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CO}_2\text{H}$  entsteht durch Reduction Phenylelessigsäure.

Sie bildet sich beim Erhitzen von Phenylmalonsäure (s. Bildungsweise 12, S. 183) und tritt bei der Fäulniss von Albuminaten auf (B. **12**, 649). Sie wird auch aus Brombenzol, Chloroessigester und Kupfer (B. **2**, 738) und aus Acetophenon beim Erhitzen mit gelbem Schwefelammonium (B. **21**, 534). Durch Chromsäure wird die Phenylelessigsäure zu Benzoësäure oxydirt, durch Chlor in der Hitze geht sie in Phenylchloroessigsäure über, in der Kälte substituiren die Halogene aromatischen Wasserstoff.

**Tolylessigsäuren, Alphaxylylsäuren**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , aus den drei Xylylbromiden. o-, m- und p-Tolylessigsäure schmelzen bei 89°, 61° und 91° (B. **20**, 2051; **24**, 3965).

**Hydrozimmtsäure,  $\beta$ -Phenylpropionsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 47°, Sdep. 280°, ist isomer mit der  $\alpha$ -Phenylpropionsäure, den drei Alphaxylylsäuren, den drei Aethylbenzoësäuren und den sechs Dimethylbenzoësäuren. Sie entsteht aus Zimmtsäure oder  $\beta$ -Phenylacrylsäure durch Reduction (s. Bildungsweise 3, S. 182) mit Natriumamalgam oder Jodwasserstoff (B. **13**, 1680); aus Phenyläthylcyanid (A. **156**, 249); aus Benzylacetessigester (B. **10**, 758), Benzylmalonsäure (A. **204**, 176) und aus Essigsäurebenzylester mit Natrium (A. **193**, 300) (s. Bildungsweisen 11, 12 und 13); ferner durch Fäulniss von Eiweissstoffen (B. **12**, 649). Durch Chromsäure wird sie zu Benzoësäure oxydirt.

Aliphatische Halogensubstitutionsproducte der Hydrozimmtsäure, die leicht aus der Zimmtsäure durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren und Halogenen erhalten werden, sind im Anschluss an die Phenylmilchsäure und die Phenylglycerinsäure abgehandelt.

**Hydratropasäure,  $\alpha$ -Phenylpropionsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(CH}_3\text{)CO}_2\text{H}$ , Sdep. 265°, ist ein mit Wasserdampf flüchtiges Oel. Sie entsteht aus der Atropasäure oder  $\alpha$ -Phenylacrylsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(=CH}_2\text{).CO}_2\text{H}$  durch Reduction und aus dem Blausäureadditionsproduct des Acetophenons, dem Nitril der Atrolactinsäure durch Jodwasserstoff (A. **250**, 135).

Höhere Homologe dieser Säuren wurden meist nach folgenden Reactionen erhalten: 1) Durch Reduction von homologen Zimmtsäuren (s. d.), die leicht durch die Perkin'sche Reaction aus aromatischen Aldehyden dargestellt werden können. 2) Durch Reduction von homologen Mandelsäuren, die man aus homologen Phenylglyoxylsäuren gewinnt, den Producten der Oxydation homologer Acetylbenzole mit Kaliumpermanganat. 3) Aus alkylirten Benzylcyaniden, die durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Natriumbenzylcyanid entstehen.

### Abkömmlinge der aromatischen Monocarbonsäuren.

Die Abkömmlinge der Benzoësäure und ihrer Homologen zerfallen in zwei Gruppen. Die erste Gruppe umschliesst die durch Veränderung des Carboxyls entstehenden Verbindungen (vgl. Essigsäure I, 219, 220), die zweite Gruppe die aromatischen Substitutionsproducte mit Ausnahme der Phenolmonocarbonsäuren. Die erste Gruppe zerfällt in A. die Benzoylverbindungen; B. die Benzenylverbindungen und die Orthobenzoësäurederivate. Die Chemie keiner anderen Carbonsäure ist so reich entwickelt wie die der Benzoësäure.

#### A. Benzoylverbindungen.

**1. Ester der einbasischen aromatischen Säuren (I, 249).** Die Benzoësäureester der Alkohole und Phenole kann man auf ähnliche Weise darstellen wie die Essigester und wie die letzteren dienen sie häufig zur Bestimmung der Zahl der alkoholischen Hydroxylgruppen einer Verbindung. Man erhält sie 1) durch Einwirkung von Salzsäure auf eine alkoholische Benzoësäurelösung; 2) durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder Benzoësäureanhydrid auf Alkohole, Alkoholate, Phenole und Phenolate; 3) aus den Salzen, meist den Silbersalzen, mit Halogenalkylen. Bei Ausführung der zweiten Reaction setzt man zweckmässig allmählich Natronlauge hinzu, und schüttelt mit Benzoylchlorid die alkalisch wässrige Lösung der Alkohole bis zur bleibenden alkalischen Reaction (Baumann, B. 19, 3218); so sind auch Benzoyläther der Polyalkohole, der Polyoxyaldehyde, z. B. der Glucosen u. a. m., erhalten worden, die dabei fast ausnahmslos völlig benzoylirt wurden (B. 22, R. 668).

Benzoësäuremethylester, Sdep. 199<sup>0</sup>. Aethylester, Sdep. 213. n-Propylester, Sdep. 229<sup>0</sup>. n-Butylester, Sdep. 247<sup>0</sup>. Glycoldibenzoat, Schmp. 73<sup>0</sup> (B. 23, 2498). Glycerintribenzoat, Schmp. 76<sup>0</sup> (B. 24, 779). Erythrittribenzoat, Schmp. 187<sup>0</sup>. Mannitsexabenzoat, Schmp. 124<sup>0</sup>. Glucosepentabenzoat, Schmp. 179<sup>0</sup>.

Benzoylglycolsäure  $C_6H_5CO.OCH_2CO_2H$ , grosse Prismen, aus Hippursäure mit salpetriger Säure. Benzoësäurephenylester, Schmp. 71<sup>0</sup>, Sdep. 314<sup>0</sup> (A. 210, 255; B. 24, 3685). Benzylester, Schmp. 20<sup>0</sup>, Sdep. 323<sup>0</sup> (B. 20, 647) findet sich im Perubalsam (A. 152, 130). Benzoylverbindungen homologer Phenole s. S. 131, 147, 149, 151.

Die 2,6- und 2,4,6-substituirten Benzoësäuren, wie Mesitylsäure, 2,6- und 2,4,6-Tribrom-, 2,4,6-Trinitrobenzoësäure u. a. m. werden bei der Behandlung mit Alkohol und Salzsäure nicht verestert. Diese mit Salzsäure und Alkohol nicht esterificirbaren Säuren liefern glatt die Ester aus den Silbersalzen und Halogenalkylen (B. 28, 1468).

**2. Aromatische Säurehaloide oder Haloïdanhydride der aromatischen Säuren (I, 253).** Die Bildungsweisen dieser Verbindungen sind ganz ähnliche wie die der entsprechenden Fettkörper (I, 254).

**Benzoylchlorid**  $C_6H_5.COCl$ , Schmp.  $-1^0$ , Sdep. 198<sup>0</sup>, isomer mit den gechlorten Benzaldehyden  $Cl.C_6H_4.CHO$ , ist eine stechend riechende Flüssigkeit. Es entsteht aus Benzoësäure, Phosphor-pentoxyd und Salzsäure (B. 2, 80). Benzaldehyd und Chlor, Natriumbenzoat und Phosphoroxychlorid, Benzoësäure und Phosphorpenta-



chlorid. Nur für die Gewinnung von Benzolcarbonsäurechloriden anwendbar ist die Einwirkung von Phosgen und Aluminiumchlorid auf Benzolkohlenwasserstoffe, ferner von wasserfreier Oxalsäure auf Benzotrichlorid (A. 226, 20).

Die Geschichte des Benzoylchlorids, des zuerst entdeckten Carbonsäurechlorides, wurde schon bei den Fettsäurechloriden (I, 254) besprochen. Leicht zugänglich und von grosser Reactionsfähigkeit, ist das Benzoylchlorid eine der am häufigsten zu Reactionen verwendete Kohlenstoffverbindungen.

o- und m-Toluychlorid, Sdep.  $211^{\circ}$  und  $218^{\circ}$ . Phenyllessigsäurechlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COCl}$ , Sdep.  $102^{\circ}$  (17 mm) (B. 20, 1389).

Benzoylbromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COBr}$ , Schmp. gegen  $0^{\circ}$ , Sdep.  $218^{\circ}$ , aus Benzoösäure und Phosphortribromid (B. 14, 2473). Benzoyljodid, blätterig krystallinisch, aus Benzoylchlorid und Jodkalium (A. 3, 266). Benzoylfluorid, Sdep.  $145^{\circ}$ , aus Benzoylchlorid und  $\text{AgF}$ .

An die Halogenanhydride der Benzoösäure schliesst sich den Eigenschaften nach das *Benzoylazimid* oder *Stickstoffbenzoyl*, das weiter unten im Anschluss von Benzoylhydrazin abgehandelt wird.

**3. Säureanhydride** (I, 256). Benzoösäureanhydrid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}$ , Schmp.  $42^{\circ}$ , Sdep.  $360^{\circ}$ , entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumbenzoat oder Silberbenzoat; aus Benzoylchlorid und aus Benzotrichlorid beim Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure; aus Benzoylchlorid mit Bleinitrat (B. 17, 1282) oder Natriumnitrit (B. 24, R. 371) und aus Benzotrichlorid mit conc. Schwefelsäure (B. 12, 1495). Essigbenzoösäureanhydrid zerfällt beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid und Benzoösäureanhydrid (B. 20, 3189).

o-Toluylsäureanhydrid, Schmp.  $37^{\circ}$ . Phenyllessigsäureanhydrid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CO})_2\text{O}$ , Schmp.  $72^{\circ}$  (B. 20, 1391).

**4. Säurehyperoxyde** (I, 257). Benzoösäuresuperoxyd  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2$ , Schmp.  $103^{\circ}$ , verpufft beim Erhitzen. Es entsteht aus Benzoylchlorid und Baryumhyperoxyd, oder aus Benzoylchlorid, Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge (B. 27, 1511), aus Benzaldehyd, Essigsäureanhydrid und Sand beim Stehen an der Luft (B. 27, 1960).

**5. Thiosäuren** (I, 257). Thiobenzoösäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COSH}$ , Schmp.  $24^{\circ}$ , entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf alkoholisches Schwefelkalium. Benzoylsulfid, Thiobenzoösäuresulfanhydrid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{S}$ , Schmp.  $48^{\circ}$ , aus Benzoylchlorid und thiobenzoösauerm Kalium (Z. f. Ch. (1868) 357). Benzoyldisulfid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{S}_2$ , Schmp.  $138^{\circ}$ , bildet sich aus Thiobenzoösäure bei der Oxydation in ätherischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft (A. 115, 27). Thionbenzoösäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSOH}$  (A. 140, 236). Dithiobenzoösäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSSH}$ , schweres dunkel violettrothes zersetzliches Oel, wird als Salz aus Benzotrichlorid mit alkoholischem Schwefelkalium erhalten (A. 140, 240).

**6. Säureamide** (I, 258). Bei den Fettsäureamiden wurden bereits die allgemeinen Bildungsweisen und das Verhalten der Carbonsäureamide besprochen und darauf hingewiesen, dass man für die Carbonsäureamide zwei Constitutionsformeln in Betracht zu ziehen hat; für Benzamid:





Von der zweiten Formel leiten sich die Imidoäther ab (vgl. Benzamidsilber). Zu den bei den Fettsäureamiden mitgetheilten Bildungsweisen kommt bei den Benzolcarbonsäureamiden die Entstehung durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe und Harnstoffchloride (S. 182).

**Benzamid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}_2$ , Schmp.  $130^\circ$ , Sdep.  $288^\circ$ , entsteht 1) durch Einwirkung von gasförmigem oder wässrigem Ammoniak oder von Ammoniumcarbonat auf Benzoylchlorid (s. Tribenzamid); 2) aus Benzoësäureester und Ammoniak; 3) durch Erhitzen von Benzoësäure und Rhodanammonium auf  $170^\circ$  (I, 259); 4) aus Benzol, Harnstoffchlorid und Aluminiumchlorid (A. **244**, 50). Es ist in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich.

**Benzamidnatrium**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHNa}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:NH})\text{ONa}$ , aus Benzamid in Benzollösung mit Natrium (B. **23**, 3038). **Benzamidsilber**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NHAg}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:NH})\text{OAg}$ , aus einer wässrigen Benzamidlösung, Silbernitrat und der berechneten Menge Natronlauge. Weisses krystallinisches Pulver. Mit Jodaethyl geht es in Benzimidoäthyläther (s. d.) über, ein Verhalten, das die II. Formel für Benzamidsilber befürwortet (B. **23**, 1550).

**Dibenzamid**  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NH}$ , Schmp.  $148^\circ$ , aus Benzonitril mit Schwefelsäure, oder Benzoylchlorid und Benzonitril mit Aluminiumchlorid. Durch Destillation unter 15 mm Druck spaltet sich das Dibenzamid in Benzonitril und Benzoësäure (B. **23**, 2389). **Dibenzamidnatrium**  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{NNa}$ , weisses glänzendes Pulver aus Dibenzamid in Xylol mit Natrium.

**Tribenzamid**  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_3\text{N}$ , Schmp.  $202^\circ$ , aus Dibenzamidnatrium mit Benzoylchlorid in Aether und neben Benzamid und Dibenzamid bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Ammoniumcarbonat (B. **25**, 3120).

**Benzoylchlorimid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCl}$ , Schmp.  $113^\circ$ . **Benzoylbromimid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHBr}$ , schmilzt bei  $170^\circ$  unter Zersetzung.

**Methyl- und Dimethylbenzamid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ , schmelzen bei  $78^\circ$  und  $41^\circ$ .

**Benzanilid**, *Phenylbenzamid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $160^\circ$ , bildet sich bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anilin, von Aluminiumchlorid auf Carbanil und Benzol (S. 82), sowie beim Erwärmen von Benzophenonoxim  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{N.OH})$  mit conc. Schwefelsäure, Acetylchlorid, oder salzsäurehaltigem Eisessig auf  $100^\circ$ , oder mit Eisessig allein auf  $180^\circ$  (B. **20**, 2581). Beim Kochen mit Schwefel geht Benzanilid in *Benzenylamidothiophenol* (S. 145) oder  $\mu$ -*Phenylbenzothiazol* (s. d.) über.  $o$ -,  $m$ -,  $p$ -Benzoyltolmid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , schmelzen bei  $131^\circ$ ,  $125^\circ$  und  $158^\circ$ .

**Diphenylbenzamid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $177^\circ$ , aus Diphenylamin und Benzoylchlorid, sowie aus Diphenylharnstoffchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (B. **20**, 2119).

**Benzoylbenzylamin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.NHCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $105^\circ$  (B. **26**, 2273).

**Methylen dibenzamid**, *Hipparaffin*  $\text{CH}_2(\text{NH.CO.C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $221^\circ$ , entsteht aus Hippursäure bei der Oxydation mit  $\text{PbO}_2$  und verd.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  oder verd.  $\text{NO}_3\text{H}$ , ferner aus Formaldehyd, Benzonitril und Salzsäure (B. **25**, 311). **Äthylidendibenzamid**,  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NHCO.C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $204^\circ$  (B. **7**, 159),

**Aethylendibenzamid**  $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH_2.NH.CO.C_6H_5$ , Schmp.  $249^0$ , giebt beim Erhitzen für sich oder mit Salzsäure Aethylenbenzenyldiamin (B. **21**, 2334).

**Hippursäurealdehyd**  $C_6H_5CO.NH.CH_2COH$  (B. **27**, 3093), sein Acetal entsteht aus Amidoacetal (I, 310).

**Hippursäure**, *Benzoylglycocoll*  $C_6H_5CO.NH.CH_2CO_2H$ , Schmp.  $187^0$ , zersetzt sich bei  $240^0$  in Benzoësäure, Benzonitril und Blausäure. Sie findet sich in beträchtlicher Menge im Harn der Pflanzenfresser, in Kuh- und Pferdeharn (*ἵππος* Pferd, *οἶον* Harn), in geringer Menge tritt sie auch im Menschenharn auf. Benzoësäure, Zimmtsäure, Toluol scheiden sich eingenommen als Hippursäure aus. Sie entsteht 1) aus Benzamid und Monochloressigsäure, 2) aus Benzoylchlorid und Glycocollsilber (B. **15**, 2740), 3) aus Glycocoll, Benzoylchlorid und Natronlauge (B. **19**, R. 307), 4) aus Glycocoll und Benzoësäureanhydrid beim Erhitzen (B. **17**, 1662).

**Geschichte.** 1829 erkannte Liebig in der Hippursäure eine von der Benzoësäure verschiedene Verbindung und gab ihr, um an ihr Vorkommen zu erinnern, den Namen Hippursäure. 1839 stellte Liebig die Zusammensetzung der Hippursäure fest. 1846 lehrte Dessaignes die Hippursäure durch Kochen mit starken Alkalien oder Säuren in Glycocoll und Benzoësäure spalten (J. pr. Ch. [1] **37**, 244). Strecker wandelte 1848 die Hippursäure mit salpetriger Säure in Benzoylglycolsäure um (A. **68**, 54) und 1853 stellte Dessaignes die Hippursäure synthetisch dar aus Benzoylchlorid und Glycocollzink (A. **87**, 325).

Die Hippursäure krystallisirt in rhombischen Säulen, löst sich in 600 Th. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Durch langes Kochen mit Natronlauge, rascher durch Mineralsäuren, wird sie in Glycocoll und Benzoësäure zerlegt.

Andere Umwandlungen der Hippursäure vgl. *Hipparaffin* (S. 190), *Benzoylglycolsäure* (S. 188). Verhalten gegen  $PCl_5$  s. B. **19**, 1170. Mit Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid condensirt sich Hippursäure zu *Benzoylamidozimmtsäurelactimid* (A. **275**, 3).

**Silbersalz**  $C_9H_8NO_3Ag$ . Aethylester Schmp.  $60^0$  (J. pr. Ch. [2] **15**, 247), geht mit  $PCl_5$  (2 Mol.) in *Hippuroflavin*  $C_6H_5CON \begin{smallmatrix} \text{C} & \text{CO} \\ \text{CO} & \text{C} \end{smallmatrix} > NCOC_6H_5$  (?), citronengelbe Krystalle über (B. **21**, 3321; **26**, 2324); mit Benzaldehyd und Natriumacetat in *Benzoylamidozimmtsäureester* (A. **275**, 12). Phenylester, Schmp.  $104^0$ , liefert mit  $POCl_3$  gekocht den *Anhydrohippursäurephenylester*  $C_6H_5CO.N \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{C.OC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $42^0$  (B. **26**, 2641).

**Hippurylhydrazin**  $C_6H_5CO.NHCH_2CO.NH.NH_2$ , Schmp.  $162^0$ , aus Hippursäureaethylester und Hydrazin, vgl. *Hippurylphenylbuzylen* (S. 118) und *Hippurazid* (S. 192).

**7. Säurehydrazide** (I, 224, 396; II, 111). **Benzoylhydrazin**  $C_6H_5CO.NHNH_2$ , Schmp.  $112^0$ , aus Benzoësäureester und Hydrazin; ist der Ester im Ueberschuss, so entsteht sym. **Dibenzoylhydrazin**  $(C_6H_5CO.NH)_2$ , Schmp.  $233^0$  (B. **27**, R. 899) (s. auch Benzoylazimid S. 192). Sym. **Benzoylphenylhydrazin**, Schmp.  $168^0$  (B. **19**, 1203). As. **Benzoylphenylhydrazin**, Schmp.  $70^0$  (B. **26**, 945, R. 816). **Dibenzoylphenylhydrazin**  $C_6H_5.CO.N(C_6H_5).NHCO.C_6H_5$ , Schmp.  $177^0$ .



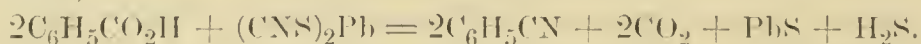
**8. Acidylazide.** Benzoylazid, *Stickstoffbenzoyl*  $C_6H_5COX \leq \frac{N}{N}$ , Schmp.  $29^0$ , entsteht aus Benzoylhydrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure (B. **23**, 3023). Es riecht intensiv nach Chlorbenzoyl, ist mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig und explodiert beim Erhitzen mit schwacher Detonation. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol. Reagiert neutral. Wird durch Kochen mit Säuren nicht zerlegt, durch Kochen mit Alkalien zerfällt es in *Stickstoffkali* und Benzoesäure (B. **23**, 3029), mit Alkohol in *Phenylurethan*  $C_6H_5NH.COOC_2H_5$  und Stickstoff (B. **27**, 779).

Hippurazid  $C_6H_5.CO.NH.CH_2.CO.N_3$ , Schmp.  $98^0$ , aus Hippurylhydrazin mit Natriumnitrit und Essigsäure (B. **27**, 779), liefert mit verdünnter Schwefelsäure *Azimid* oder *Stickstoffwasserstoffsäure* (Anorg. Ch. 8. Aufl. S. 148) und Hippursäure.

### 9. Aromatische Monocarbonsäurenitrile.

Die aromatischen Monocarbonsäurenitrile sind durch zahlreiche Reactionen genetisch mit den Hauptklassen der aromatischen Verbindungen verknüpft. Sie entstehen, wie die Fettsäurenitrile (I, 261), 1) aus den entsprechenden Ammoniumsalzen, 2) aus den entsprechenden Säureamiden durch Wasserentziehung mit  $P_2O_5$ ,  $PCl_5$  und  $SOCl_2$  (B. **26**, R. 401); 3) aus primären Phenylalkylaminen mit Brom und Alkalilauge; 4) aus den Aldoximen durch Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid.

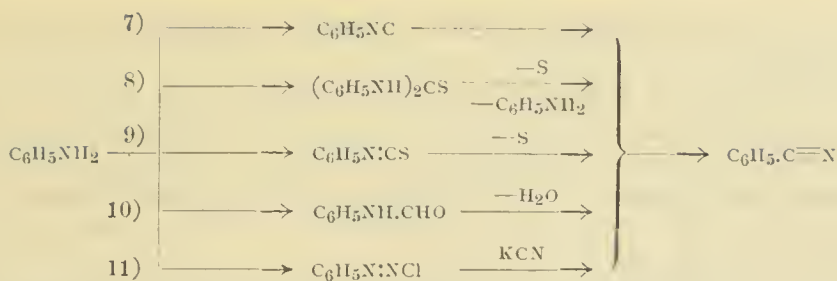
Dazu kommt 5) die Bildung durch Destillation aromatischer Monocarbonsäuren mit Rhodankalium oder besser mit Rhodanblei (B. **17**, 1766):



Kernsynthetische Bildungsweisen. 6) Ein unmittelbarer Ersatz der Halogene in den Halogenbenzolen durch die Cyangruppe findet nur ausnahmsweise statt; so beim Leiten von Chlor- und Brombenzol über stark erhitztes Blutlaugensalz, ferner beim Erhitzen von Jodbenzol mit Cyansilber auf  $200^0$ . Dagegen setzen sich, eben so leicht wie die Halogenalkyle, die Phenylcarbinolchloride, z. B.  $C_6H_5CH_2Cl$ , mit Cyankalium zu Phenylfettsäurenitrilen um.

Ferner sind die Nitrile genetisch mit den Anilinen, Sulfosäuren und Phenolen verknüpft. Man bereitet aus Anilin: 7) Phenylcarbylamin und erhitzt, dann lagert sich letzteres um in das isomere Nitril, 8) Diphenylsulfonharstoff und erhitzt mit Zink, 9) Phenylsenföl und entschweifelt mit Cu, 10) Formanilid und destilliert mit concentrirter Salzsäure oder mit Zinkstaub (B. **17**, 73), 11) Diazobenzolchlorid und zerlegt mit Cyankalium und Kupfersulfat.





Ueber den theoretischen Werth der Bildungsweise 11) s. S. 20.

12) Aus den Alkalisalzen der Bensolsulfosäuren durch Erhitzen mit Cyankalium oder Blutlaugensalz. 13) Aus Triphenylphosphaten durch Destillation mit Cyankalium oder Blutlaugensalz.

14) Alkylbenzylecyanide entstehen aus Natriumbenzylecyanid mit Halogenalkylen  $C_6H_5.CHNa.CN + JC_2H_5 = C_6H_5CH(C_2H_5)CN$  (S. 194).

Einige Phenylfettsäurenitrile finden sich in den Kressenarten.

Eigenschaften und Verhalten. Die Benzonitrile sind indifferent, angenehm riechende Flüssigkeiten oder niedrig schmelzende feste Körper. Von ihren zahlreichen Reactionen sei auf ihre Umwandlung durch Kochen mit Alkalien oder Mineralsäuren in die entsprechenden Carbonsäuren, durch nascirenden Wasserstoff, am besten aus Alkohol und Natrium, in primäre Amine hingewiesen. Sie vereinigen sich mit Jodwasserstoff zu *Amidjodiden*, mit Alkoholen und Salzsäure zu *Imidoäthern*, mit Anilinen zu *Amidinen*, und mit Hydroxylamin zu *Amidoximen*.

**Benzonitril**, *Cyanbenzol*  $C_6H_5.CN$ , Sdep.  $191^0$ , sp. Gew. 1,023 ( $0^0$ ), ist isomer mit Phenylcarbylamin (S. 169). Es wird am besten nach Bildungsweise 5) aus Benzoësäure oder nach 12) aus benzolsulfosaurem Kalium gewonnen. Es bildet ein nach Bittermandelöl riechendes Oel. In rauchender Schwefelsäure gelöst oder mit Natrium gekocht polymerisirt sich Benzonitril zu *Kyaphenin* (s. d.)  $C_3N_3(C_6H_5)_3$ . Durch Nitriren von Benzonitril entsteht fast ausschliesslich m-Nitrobenzonitril (S. 53). Andere Umwandlungen s. Benzinidoäther, Thiobenzamid.

**Alphyleyanide**: o-, m-, p-Tolunitril, *Cyāntoluole*  $CH_3C_6H_4CN$  siedeln bei  $203^0$ ,  $213^0$  und  $218^0$ . Die p-Verbindung schmilzt bei  $29^0$ . p-Xylylsäurenitril, Sdep.  $231^0$  (B. 18, 1712). 1,3-Xylyl-4-säurenitril, Schmp.  $24^0$ , Sdep.  $222^0$  (B. 21, 3082). Camonitril  $(CH_3)_2CH[4]C_6H_4[1]CN$ , Sdep.  $244^0$ .

**Phenylfettsäurenitrile**: **Benzyleyanid**, *Phenylacetoneitril*  $C_6H_5CH_2NH_2$ , Sdep.  $232^0$ , sp. Gew. 1,014 ( $18^0$ ), isomer mit den drei Tolunitrilen. Es kommt im ätherischen Oel der Kapuzinerkresse *Tropaeolum majus* und in der Gartenkresse *Lepidium sativum* vor (B. 7, 1293). Man stellt es durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzylchlorid dar. Durch Verseifen giebt es Phenylessigsäure oder α-Toluylsäure (S. 186), durch

Reduction  $\beta$ -Phenylaethylamin (S. 169), durch Nitiren hauptsächlich p-Nitrobenzylchlorid.

Ähnlich wie im Acetessigester und im Malonester ist der Wasserstoff der an die negativen Gruppen  $C_6H_5$  und CN gebundenen  $CH_2$  Gruppe leicht ersetzbar. Durch Einwirkung von Natriumaethylat entsteht aus Benzylecyanid die Mononatriumverbindung, die sich mit Halogenalkylen zu Alkylbenzylecyaniden (s. Bildungsweise 14, S. 193) umsetzt (B. **21**, 1291, R. 197; **22**, 1238; **23**, 2070).

Mit Natriumaethylat und salpetriger Säure geht das Benzylecyanid in *Isonitrosobenzylecyanid* (s. Phenylglyoxalsäure), mit Natriumaethylat und Benzaldehyd in  $\alpha$ -Phenylzimmtsäurenitril  $C_6H_5C(CN):CH.C_6H_5$  über (B. **22**, R. 199).

Methylbenzylecyanide, *Tolylacetonitril*  $CH_3.C_6H_4.CH_2CN$ , o-Verbindung, Sdep.  $244^\circ$ , m-Verbindung, Sdep.  $241^\circ$ ; p-Verbindung, Schmp.  $18^\circ$ , Sdep.  $243^\circ$  (B. **18**, 1281; **21**, 1331).

$\beta$ -Phenylpropionitril, *Hydrozimmtsäurenitril*  $C_6H_5CH_2CH_2CN$ , Sdep.  $261^\circ$  (corr.) findet sich im ätherischen Oel der Brunnenkresse *Nasturtium officinale* (B. **7**, 520; B. **26**, 1971).

$\alpha$ -Phenylpropionitril, *Hydratopasäurenitril*  $C_6H_5CH(CH_3)CN$ , Sdep.  $231^\circ$  (A. **250**, 123, 137).

## B. Benzenylverbindungen.

Ausser den Benzonitrilen gehören die Körperklassen 10 bis 26 (S. 200) zu den Benzenylverbindungen.

**10. Amidhalogenide. 11. Imidechloride. 12. Phenylhydrazid-imidechloride** (I, 229, 264).

Benzamidchlorid  $C_6H_5CCl_2NH_2$  (?), entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Benzonitrillösung (B. **10**, 1891). Benzamidbromid, *Phenylidibromformamid*  $C_6H_5CBr_2NH_2$ , Schmp.  $70^\circ$  (A. **149**, 307). Benzamidjodid, *Phenylidijodformamid*  $C_6H_5CJ_2NH_2$ , schmilzt bei  $140^\circ$  unter Zersetzung (B. **25**, 2536), es entsteht beim Eingiessen von Benzonitril in conc. wässrige Jodwasserstoffsäure. Ammoniakbasen verwandeln es in Benzoësäure zurück.

Dimethylbenzamidchlorid  $C_6H_5.CCl_2N(CH_3)_2$ , Schmp.  $36^\circ$ , aus dem Amid mit Phosgen.

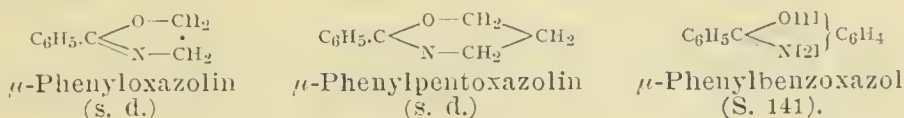
Benzanilidimidechlorid  $C_6H_5CCl:NC_6H_5$ , Schmp.  $40^\circ$ , Sdep.  $310^\circ$ , entsteht aus Benzanilid mit  $PCl_5$  (Wallach, A. **184**, 79) und aus Benzophenonoxim  $(C_6H_5)_2C=N.OH$  mit  $PCl_5$ , durch intramolekulare Atomverschiebung des Chlorides  $(C_6H_5)_2C=NCl$ . Durch Wasser oder Alkohol wird es in Salzsäure und Benzanilid zerlegt. Andere Umwandlungen des Benzanilidimidechlorides vgl. Thiobenzanilid w. u.

Durch Einwirkung von Benzanilidimidechlorid auf Natriumacetessigester oder Natriummalonsäureester entstehen *Anilbenzenylverbindungen*,  $\beta$ -Ketonsäureabkömmlinge, die durch Erhitzen in Phenylchinolincarbonsäuren (s. d.) übergehen.

Benzphenylhydrazidimidechlorid  $C_6H_5CCl:N.NHC_6H_5$ , Schmp.  $131^\circ$ , entsteht aus dem Einwirkungsproduct von  $PCl_5$  auf sym. Benzoylphenylhydrazin  $C_6H_5.CCl:N.N(C_6H_5)POCl_2$  durch Alkohol (B. **27**, 2122).

**13. Imidoäther aromatischer Carbonsäuren** (I, 265). Die Chlorhydrate von Imidoäthern entstehen durch Einwirkung von Salzsäure auf die alkoholische Lösung eines Nitrils (Pinner, B. **16**, 1654; B. **21**, 2650;

23, 2917). Durch Wasser werden die Imidoätherchlorhydrate in Säureester und Salmiak zerlegt. Als cyclische Imidoäther aromatischer Carbonsäuren hat man:



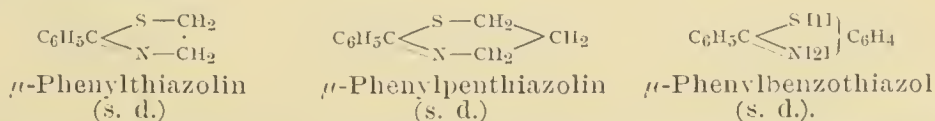
aufzufassen.

**Benzimidoäthyläther**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{OC}_2\text{H}_5$ , dickes Oel, entsteht auch aus Benzamidsilber (S. 190) und Jodaethyl. Sein Chlorhydrat zerfällt bei  $120^\circ$  in Benzamid und Aethylchlorid. Der freie Imidoäther zersetzt sich beim Erhitzen oder Stehen in Alkohol und Kyaphenin (S. 193). Mit Ammoniak liefert er *Benzamidin* (s. d.), mit Hydroxylamin: *Benzamidoxim* (s. d.), mit Hydrazin: *Benzenylhydrazidin*.

**14. Thiamide aromatischer Carbonsäuren.** **Thiobenzamid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNH}_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{SH})\text{NH}$ , Schmp.  $116^\circ$ , entsteht beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$  in die mit Ammoniak versetzte alkoholische Benzonitrillösung (B. 23, 158) und aus Benzylamin mit Schwefel bei  $180^\circ$  (A. 259, 304). Durch Zink und Salzsäure wird es in Benzylamin (S. 168), durch Jod in *Dibenzonylazosulfim* (s. d.)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{N}-\text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$  (B. 25, 1588), durch Aethylenbromid in  $\mu$ -Phenylthiazolin (s. u.), mit Trimethylenbromid in  $\mu$ -Phenylpenthiazolin (s. Imidothioäther), mit Aethyldiamin: *Benzenylaethyldiamin* (s. d.)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}-\text{CH}_2 \end{array}$  (B. 25, 2134) übergeführt.

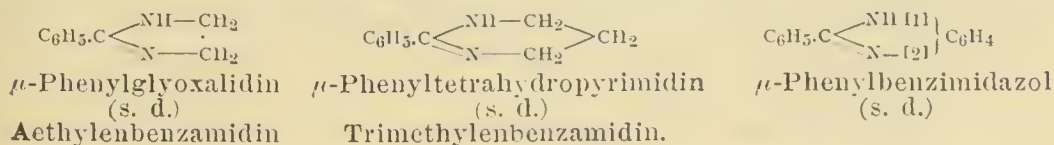
**Thiobenzanilid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSNH.C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $98^\circ$ , gelbe Tafeln oder Prismen. Es bildet sich: 1) aus Benzenylphenylamidin mit  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $100^\circ$ , 2) mit  $\text{CS}_2$  neben Rhodanwasserstoffsäure bei  $110^\circ$  (A. 192, 29); 3) aus Benzanilidchlorid mit  $\text{H}_2\text{S}$ ; 4) aus Benzamid mit  $\text{P}_2\text{S}_5$ ; 5) aus Phenylsenföhl, Benzol und Aluminiumchlorid (B. 25, 3525). Durch Erhitzen und durch Oxydation geht es in Benzenylamidothiophenol (S. 145) über.

**15. Imidothioäther aromatischer Carbonsäuren** entstehen in Form der Chlorhydrate aus Nitrilen, Mercaptanen und Salzsäure (vgl. Imidoäther). Als cyclische Imidothioäther der Benzoësäure sind folgende Verbindungen aufzufassen:



**Benzimidothioäthyläther**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NH})\text{S.C}_2\text{H}_5$ , ölförmig, zerfällt leicht in Benzonitril und Mercaptan (A. 197, 348).

**16. Amidine aromatischer Monocarbonsäuren** (I, 229, 265) entstehen aus den Nitrilen, Imidoäthern, Imidchloriden und Thioamiden mit Ammoniak und Ammoniakbasen. Den cyclischen Imidoäthern und Imidothioäthern entsprechen die cyclischen Amidine, die man natürlich auch als Abkömmlinge von Diaminen (S. 82) auffassen kann:



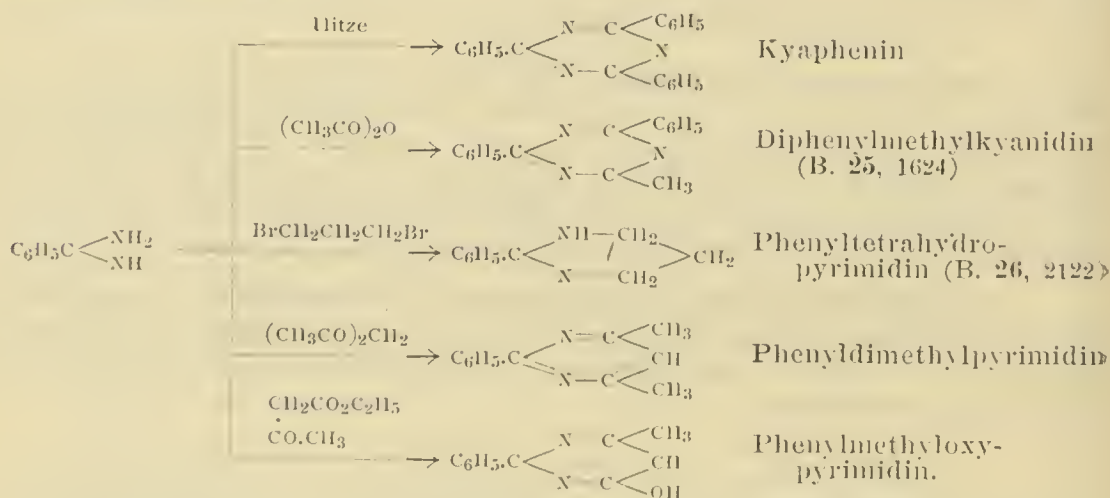


**Benzamidin** <sup>1)</sup>, *Benzenylamidin*  $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} <N \\ <NH_2 \end{smallmatrix}$ , Schmp. 75–80°, entsteht aus seinem Chlorhydrat  $C_7H_8N_2.HCl + 2H_2O$ , das glasglänzende bei 72° schmelzende Krystalle bildet, die sich wasserfrei bei 169° verflüssigen (A. 265, 130). Silbersalz  $C_6H_5.C(=NAg)NH_2$ .

Das Benzamidin ist eine stärkere Basis als Ammoniak. Hydroxylamin führt es unter Austausch der NH Gruppe gegen die N(OH) Gruppe in ein Amidoxim über. Diazobenzol giebt mit Benzamidin: *Benzamidindiazobenzol* (s. w. u.); Benzaldehyd: *Benzalbenzamidin*, Schmp. 175°; Phenylisocyanat: *Benzenyldiphenyldinreid*  $C_6H_5.C(:N.CONHC_6H_5).NHCO.NHC_6H_5$ , Schmp. 172°; Phenylsenföhl: *Benzamidinphenylthioharnstoff*  $C_6H_5.C(:NH).NH.CS.NHC_6H_5$ , Schmp. 125°; Chlorkohlensäureäther: *Benzamidinurethan*  $C_6H_5.C(:NH).NHCO_2C_2H_5$ , Schmp. 58°, das beim Erhitzen in *Diphenyloxykyanidin* übergeht; Phosgen: *Dibenzamidinharnstoff*  $CO(NH.C(:NH).C_6H_5)_2$ , Schmp. 289° und *Diphenyloxykyanidin*.

Merkwürdig ist die Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamidin, bei der die *Benzenyldioxytetrazotsäure* (s. w. u.) entsteht.

Heteroringbildungen des Benzamidins. Beim Erhitzen färsich geht das Benzamidin in *Kyaphenin* über; durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in *Diphenylmethylykyanidin*, mit Trimethylenbromid in *Trimethylenbenzamidin* oder *μ-Phenyltetrahydropyrimidin*; mit Acetylaceton in *Phenyldimethylpyrimidin*; mit Acetessigester in *Phenylmethyloxy-pyrimidin*:



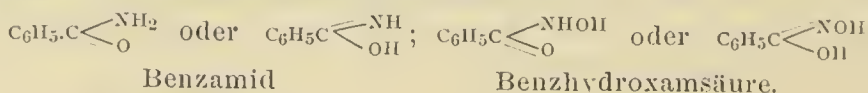
Ausser dem Benzamidin sind eine ganze Anzahl anderer aromatischer Amidine bekannt, auch zahlreiche Alkyl-, Phenyl- und Benzylsubstitutionsproducte der einfachen Amidine, wie die *Aldehydine* (S. 85). Wie aus der Beschreibung der Benzamidins hervorgeht, sind die Amidine ungemein reaktionsfähige Verbindungen, deren Untersuchung die Chemie der Stickstoffkohlenstoff-Ringsysteme wesentlich förderte. Sehr ähnlich wie das Benzamidin verhält sich das *Furfuramidin* (s. d.).

**17. Dioxytetrazotsäuren.** Die freie Benzenyldioxytetrazotsäure  $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} <N & N.OH \\ <N- & NO \end{smallmatrix}$  (?) ist nicht bekannt, ihr Benzamidinsalz, Schmp. 178°, bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzamidin. Durch Reduction mit Natriumamalgam entstehen aus dem benzenyldioxytetrazot-

<sup>1)</sup> Die Imidoäther und ihre Derivate, Pinner 1892, S. 152 u. a. m.

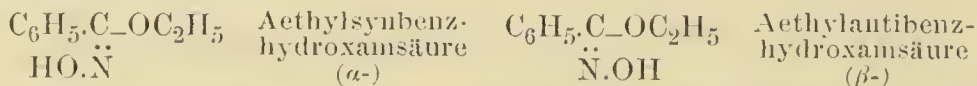


**20. Hydroxamsäuren, ihre Aether und Ester.** Bei dem Benzamid wurden die beiden Structurformeln erwähnt, die für das Benzamid theorethisch möglich sind: die *Benzamidformel* und die *Benzimidosäureformel*. Denkt man sich in diesen Formeln ein Wasserstoffatom am Stickstoff durch die Hydroxylgruppe ersetzt, so erhält man die beiden für eine Hydroxamsäure theoretisch möglichen Formeln:



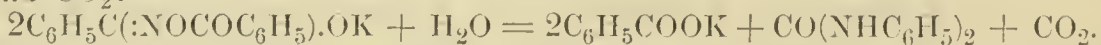
Für die Carbonsäureamide zieht man die Amidformel vor, von der Imidosäureformel leiten sich die Imidoäther ab. Für die Benzhydroxamsäuren hält man dagegen die Oximidosäureformel für wahrscheinlicher. Den Imidchloriden entsprechen *Hydroximsäurechloride*, den Amidinen entsprechen *Amidoxime*.

Von einer Hydroxamsäure leiten sich zahlreiche Aether und Ester ab durch Ersatz eines oder beider Wasserstoffatome der  $\text{C}\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$  Gruppe durch Alkyl- oder Acidylgruppen. Während die freie Benzhydroxamsäure und ihre Homologen nur in je einer Form bekannt geworden sind, treten manche ätherartige Abkömmlinge der Hydroxamsäuren „in mehreren gleich zusammengesetzten Modificationen“ auf, „deren nachgewiesene Verschiedenheit sich bislang nicht in befriedigender Weise als Structurverschiedenheit deuten liess“ (W. Lossen, A. **281**, 169). Wie die Isomerie der Oxime hat man auch die Isomerisierungen der Benzhydroxamsäureäther auf Stickstoffstereochemie zurückgeführt, also  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aethylbenzhydroxamsäuren durch folgende Raumformeln voneinander unterschieden (Werner, B. **25**, 32):



Die krystallographische Untersuchung ergab, dass manche Klassen amidartiger Derivate des Hydroxylamins beinahe stets in polymorphen Modificationen auftreten.

**Benzhydroxamsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{OH}$ , Schmp.  $124^\circ$  und **Dibenzhydroxamsäure** oder **Benzhydroxamsäurebenzoyl ester**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:NOCOC}_6\text{H}_5)\text{OH}$ , Schmp.  $161^\circ$ , entstehen durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylamin. Das Kaliumsalz der Dibenzhydroxamsäure wird durch Wasser, besonders beim Erhitzen, zersetzt in benzoësaures Kalium, *s-Diphenylharnstoff* und  $\text{CO}_2$ :



Da sich der *s*-Diphenylharnstoff mit Salzsäure in Anilin und  $\text{CO}_2$  spalten lässt, so ist man im Stande mit Hilfe dieser, der Verallgemeinerung fähigen Reactionen die Benzoësäure in Anilin umzuwandeln, die  $\text{CO}_2\text{H}$  Gruppe durch die  $\text{NH}_2$  Gruppe zu ersetzen (A. **175**, 313). Die Alkyläther der Dibenzhydroxamsäure sind in zwei Modificationen bekannt:  $\alpha$ -(syn)-**Methyläther**, Schmp.  $53^\circ$ ,  $\beta$ -(anti)-**Methyläther**, Schmp.  $55^\circ$ ;  $\alpha$ -(syn)-**Aethyläther**, Schmp.  $58^\circ$ ,  $\beta$ -(anti)-**Aethyläther**, Schmp.  $63^\circ$  (A. **205**, 281; **281**, 235). Die  $\alpha$ -Verbindungen entstehen aus den Silbersalzen durch Jodalkyle, die  $\beta$ -Verbindungen aus den Alkylhydroximsäuren mit Benzoylchlorid und Alkalilauge.

**Benzhydroximsäurealkyläther** oder **Alkylbenzhydroximsäuren**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{:NOH})\text{OR}'$  entstehen aus Benzimidoäthern und Hydroxylaminchlorhydrat, aus Dibenzhydroxamsäurealkyläthern (A. **252**, 211). Sie treten in zwei Modifi-



cationen auf.  $\alpha$ -(syn)-Methyläther, Schmp.  $64^0$ ;  $\beta$ -(anti)-Methyläther, Schmp.  $101^0$ ;  $\alpha$ -(syn)-Aethyläther, Schmp.  $53^0$ ;  $\beta$ -(anti)-Aethyläther,  $68^0$ .

Von den Alkylbenzhydroximsäuren leiten sich wiederum Alkyl- und Acetyläther ab.

**Tribenzoylhydroxylamin**  $C_6H_5.C(:NOCOC_6H_5)O.COC_6H_5$ , entsteht in drei Modificationen bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Hydroxylaminchlorhydrat:  $\alpha$ -Modification, Schmp.  $100^0$ ;  $\beta$ -Modification, Schmp.  $141^0$ ;  $\gamma$ -Modification, Schmp.  $112^0$ . Mit Salzsäure gehen die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Modification in die  $\beta$ -Modification über (A. 281, 274).

**21. Benzhydroximsäurehaloide.** Es sind sowohl die freien Chloride, als Aether der Fluoride, Chloride und Bromide bekant. Die freien Chloride entstehen aus den entsprechenden Benzaldoximen durch Behandlung mit Chlor in Chloroformlösung. Die Aether entstehen aus den Amidoximäthern durch Behandlung mit Halogenwasserstoffsäuren und Alkalinitrit, sowie aus den Hydroxamsäurealkyläther durch  $PCl_5$  (A. 252, 217).

**Benzhydroximsäurechlorid**  $C_6H_5.C(:NOH)Cl$ , Schmp.  $48^0$ , aus Benzaldoxim, geht mit Ammoniak in Benzenylamidoxim über (B. 27, 2193, 2846). **Benzenylmethoximchlorid**  $C_6H_5.C(:NOCH_3)Cl$ , Sdep.  $225^0$ . **Benzenylaethoximbromid**  $C_6H_5.C(:NOC_2H_5)Br$ , Sdep.  $239^0$  (B. 24, 3454).

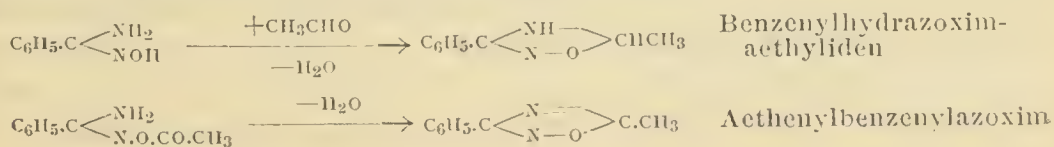
**Benzenylhydroxylaminessigsäure**  $C_6H_5.C(:NOCH_2CO_2H).OH$ , Schmp.  $135^0$  bis  $138^0$ , entsteht mit Kalilauge aus **Benzenylnitroximessigsäure**  $C_6H_5.C(:NO.CH_2CO_2H)ONO$ , Schmp.  $95^0$ , dem Einwirkungsproduct von Schwefelsäure und Kaliumnitrit auf Benzenylamidoximessigsäure (s. u.). **Benzenylfluor-, -chlor-, -bromoximessigsäure** schmelzen alle drei bei  $135^0$ ; sie entstehen aus Benzenylamidoximessigsäure mit Halogenwasserstoffsäuren und Kaliumnitrit (B. 26, 1570).

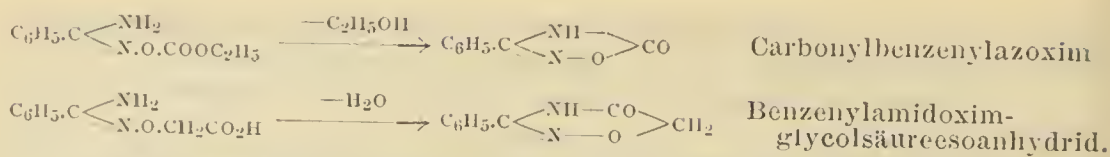
**22. Amidoxime** entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide (S. 195), Nitrile (S. 193), Imidoäther (S. 195) und Amidine (S. 196). Durch Eisenchlorid werden die Amidoxime in alkoholischer Lösung tieferroth gefärbt.

**Benzenylamidoxim, Benzhydroxamsäureamid**  $C_6H_5.C(:NOH)NH_2$ , Schmp.  $79^0$ . Mit Chloroform und Kalilauge giebt es die Isonitrilreaction. Salpetrige Säure führt es in Benzamid über. Es verbindet sich mit Säuren und Aetzkalkalien zu Salzen, wie  $C_6H_5.C(:NOH).NH_2HCl$  und  $C_6H_5.C(NH_2):NOK$ , von denen die letzteren mit Alkyljodiden die Aether liefern. Methyläther  $C_6H_5.(NH_2):NOCH_3$ , Schmp.  $57^0$ , Aethyläther Schmp.  $67^0$  (A. 281, 280).

**Acetylbenzenylamidoxim**  $C_6H_5.C(:NOCOCH_3).NH_2$ , Schmp.  $16^0$  (B. 18, 1082). **Benzenyloximidokohlensäureester**  $C_6H_5.C(NH_2):NOCO_2C_2H_5$ , Schmp.  $127^0$ . **Benzenyloximidoglycolsäure**  $C_6H_5.C(NH_2):NO.CH_2CO_2H$ , Schmp.  $123^0$ .

**Heteroringbildungen der Amidoxime.** 1) Die Amidoxime condensiren sich mit Aldehyden der Fettreihe zu *Hydrazoximen*. Die oben angeführten Säureabkömmlinge der Amidoxime spalten beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Wasser oder Alkohol ab und geben Anhydride, die man theilweise als *Azoxime* bezeichnet hat:





23. Aromatische Nitrolsäuren, wie  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NOH})\text{NO}_2$ , sind noch nicht bekannt (B. 27, 2193).

**Derivate der Orthobenzoësäure** (vgl. I, 230).

24. Orthobenzoësäureaethylester, *Aethylorthobenzoat*, *Benzenylaethyläther*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ , Sdep. 220–225°, aus Phenylchloroform und Natriumäthylat (I, 252).

25. Benzotrichlorid, *Phenylchloroform*, *Benzoësäuretrichlorid*, *Benzenyltrichlorid*  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3$ , Schmp. –22,5° (B. 26, 1053), Sdep. 213°, sp. Gew. 1,38 (14°), ist isomer mit den Chlorbenzalchloriden, Dichlorbenzylchloriden und den Trichlortoluolen. Das Phenylchloroform steht zur Benzoësäure oder Phenylameisensäure in einem ähnlichen Verhältniss wie das Methylchloroform zur Essigsäure oder Methylameisensäure (I, 252). Es entsteht 1) beim Einleiten von Chlor in siedendes Toluol, bis keine Gewichtszunahme mehr stattfindet (A. 146, 330); 2) aus Benzoylchlorid mit Phosphorpentachlorid (A. 139, 326). Durch Erhitzen mit Wasser auf 100° geht es in Benzoësäure, durch Erwärmen mit wasserfreier Oxalsäure in Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid über. Es lässt sich leicht mit Anilinen und Phenolen zu Triphenylmethanabkömmlingen condensiren (B. 15, 232; A. 217, 223).

26. Orthobenzoësäurepiperidid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{N}\cdot\text{C}_5\text{H}_{10})_3$ , Schmp. 80°, aus Benzotrichlorid und Piperidin in der Wärme.

Zu den Derivaten der Orthobenzoësäure gehören auch die Benzamidhalogenide (S. 194).

### Substituirte aromatische Monocarbonsäuren.

Von den substituirten aromatischen Monocarbonsäuren werden nur diejenigen im Anschluss an die Monocarbonsäuren abgehandelt, bei denen eine Substitution der am Benzolrest stehenden Wasserstoffatome stattgefunden hat. Auch zeigen einige Orthosubstitutionsproducte die Fähigkeit, unter Abspaltung von Wasser innere Anhydride, heterocyclische Verbindungen zu bilden.

Ueber das Verhalten der 2,6-substituirten Carbonsäuren\* bei der Esterification mit Alkohol und Salzsäure s. S. 188.

**1. Halogenbenzoësäuren** entstehen: 1) Durch Substitution der Benzoësäuren oder Nitrile, wobei das erste substituierende Halogenatom vorzugsweise in Metastellung zur Carboxylgruppe tritt (S. 53). 2) Aus m- und p-halogensubstituirten Toluolen und höheren Homologen durch Oxydation mit Chromsäure, aus den o-halogensubstituirten Kohlenwasserstoffen durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder Kaliumpermanganat. 3) Aus den Amidosäuren a) mittelst der Diazosulfate oder b) der Diazoamidosäuren; beide Körperklassen geben durch Kochen mit Halogenwasserstoffen: Ha-

logencarbonsäuren. So werden aus den Diazoamidobenzoësäuren die Fluorbenzoësäuren erhalten (B. 15, 1197).

4) Aus Oxysäuren mit Phosphorpentachlorid (vgl. Salicylsäure). 5) Kernsynthetisch aus Halogenitrobenzolen mit Cyankalium und Alkohol bei 200—230°. Bei dieser Reaction verdrängt die Cyangruppe die Nitrogruppe, nimmt aber nicht dieselbe Stellung am Benzolrest ein (B. 8, 1418). Das Nitril geht bei der Reactionstemperatur in die Säure über. Aus m-Chlornitrobenzol entsteht o-Chlorbenzoësäure, aus p-Chlornitrobenzol m-Chlorbenzoësäure. 6) Aus den Halogenanilinen durch die Diazoverbindungen u. s. w.

Eigenschaften und Verhalten. Aus der nachfolgenden Zusammenstellung der Schmelzpunkte der monohalogensubstituirten Benzoësäuren ist ersichtlich, dass die Orthoderivate am niedrigsten, die Paraderivate am höchsten schmelzen. Der Schmelzpunkt steigt mit dem Atomgewicht des substituierenden Halogens. Die Orthoderivate sind in Wasser ziemlich leicht löslich und bilden leicht lösliche Baryumsalze, mit deren Hilfe sie von den Meta- und Paraisomeren unschwer zu trennen sind. Mit Kali verschmolzen geben die Halogenbenzoësäuren die entsprechenden Oxybenzoësäuren.

Fluorbenzoësäure:	o-:	Schmp.	118°;	m-:	Schmp.	124°;	p-:	Schmp.	181°.
Chlorbenzoësäure:	o-:	"	137°;	m-:	"	153°;	p-:	"	240°.
Brombenzoësäure:	o-:	"	147°;	m-:	"	155°;	p-:	"	251°.
Jodbenzoësäure:	o-:	"	162°;	m-:	"	187°;	p-:	"	265°.

Zahlreiche Polychlor- und Polybrombenzoësäuren sind bekannt. Man kann die fünf Wasserstoffatome des Phenyls der Benzoësäure durch Chlor oder Brom ersetzen.

**2. Jodoso- und Jodobenzoësäuren** (S. 44). Durch Chloriren der drei Jodbenzoësäuren in Chloroform entstehen die drei Jodidchloridbenzoësäuren, die durch Behandeln mit Natronlauge die Jodosobenzoësäuren liefern, die sich beim Erhitzen unter Verpuffung zersetzen (B. 27, 2326). o-Jodosobenzoësäure  $C_6H_4(JO)CO_2H$ , altglasglänzende Blättchen, schmilzt unter Zersetzung bei 244°; sie entsteht auch aus o-Jodbenzoësäure durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure (B. 28, 83) und neben der bei 230° heftig explodirenden o-Jodobenzoësäure  $C_6H_4(JO_2)CO_2H$  durch Oxydation von o-Jodbenzoësäure mit Kaliumpermanganat. Für die o-Jodosobenzoësäure hat man auch die Formel  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} [1J(OH)] \\ [2CO] \end{smallmatrix} > O$  in Betracht gezogen, da sie wie die Laevulinsäure (I, 374) mit Essigsäureanhydrid erhitzt ein Acetyl-derivat giebt: Acetjodosobenzoësäure  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} [11J(OCOCH_3)] \\ [12CO] \end{smallmatrix} > O$ , Schmp. 166° (B. 26, 1364).

**3. Nitromonocarbonsäuren.** Man hat nicht mehr als drei Nitrogruppen in den Benzolrest einer aromatischen Carbonsäure einführen können.

**Nitrobenzoësäuren.** 1) Beim Nitriren der Benzoësäure entsteht hauptsächlich m-Nitrobenzoësäure, daneben in geringerer Menge o-Nitrobenzoësäure (20 pct.) und p-Nitrobenzoësäure (1,8 pct.) (A. 193, 202).

2) Durch Oxydation der drei Nitrotoluole, des o-Nitrotoluols mit



Kaliumpermanganat (B. 12, 443), des m- und p-Nitrotolnols durch Oxydation mit Chromsäuremischung (A. 155, 25). o- und p-Nitrobenzoesäure entstehen auch durch Oxydation von o- und p-Nitrobenzylchlorid mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (B. 17, 385) und von o- und p-Nitrozimmtsäure. 3) Aus den drei isomeren Nitranilinen durch Ueberführung in drei Nitrobenzonitrile (B. 28, 150; Constitution s. S. 20, 91). Durch Nitriren von Benzonitril entsteht fast nur m-Nitrobenzonitril. Durch Verseifen mit Natronlauge geben die Nitronitrile die Nitrosäuren:

o-Nitrobenzoesäure, Schmp. 147°;	o-Nitrobenzonitril, Schmp. 109°.
m-Nitrobenzoesäure, „ 141°;	m-Nitrobenzonitril, „ 116°.
p-Nitrobenzoesäure, „ 238°;	p-Nitrobenzonitril, „ 147°.

Die o-Nitrobenzoesäure schmeckt süß und löst sich in 164 Th. Wasser (16°); sie giebt beim Nitriren die 2,6-, 2,5-, 2,4-Dinitrobenzoesäure und Styphninsäure (S. 149). Die m-Nitrobenzoesäure löst sich in 425 Th. Wasser (16°). Ihr Baryumsalz ist sehr schwer löslich. Beim Nitriren geht sie in 2,5-Dinitrobenzoesäure über. Die p-Nitrobenzoesäure, auch *Nitrodracylsäure* genannt, ist sehr schwer löslich in Wasser. Beim Nitriren geht sie in 2,4- und 3,4-Dinitrobenzoesäure über. Durch Electrolyse ihrer warmen Lösung in Vitriolöl entsteht p-Amidophenolsulfosäure (B. 28, R. 378, vgl. auch B. 28, R. 126). 2,4-, 3,4-Dinitro- und 2,4,6-Trinitrobenzoesäure werden durch Oxydation der entsprechenden Nitrotoluole (S. 52) erhalten. Die Dinitrotoluole werden mit Chromsäuregemisch (B. 27, 2209) oder Kaliumpermanganat, das Trinitrotolnol mit Salpeter-Schwefelsäure bei 150–200° oxydirt.

2,4-Dinitrobenzoesäure, Schmp. 179°; 2,5-Säure, Schmp. 177°; 2,6-Säure, Schmp. 202°; 3,4-Säure, Schmp. 165°; 3,5- oder *gewöhnliche* Dinitrobenzoesäure, Schmp. 204°. 2,4,6-Trinitrobenzoesäure  $(\text{NO}_2)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$  schmilzt bei 210° unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  (B. 27, 3154; 28, R. 125).

**Nitrohalogenbenzoesäuren.** Beim Nitriren der m-Brombenzoesäure entstehen zwei o-Nitrosäuren, die beide durch Reduction Anthranilsäure geben: 3-Brom-2-nitrobenzoesäure, Schmp. 250° und 3-Brom-6-nitrobenzoesäure, Schmp. 139° (vgl. Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols S. 16). In den Nitrohalogenbenzoesäuren ist das Halogen wie in den Nitrohalogenbenzolen reactionsfähig (B. 22, 3282).

**Nitrophenylessigsäuren**  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  entstehen durch Verseifen mit Alkalilauge aus den Nitrobenzyleaniden, den Einwirkungsproducten von Cyankalium auf die Nitrobenzylchloride (S. 170) (B. 16, 2064; 19, 2635). Durch Nitriren von Phenylessigsäure entsteht hauptsächlich die p-Nitro- neben wenig der o-Nitrosäure und o,p-Dinitroessigsäure, Schmp. 166°.

o-, m-, p-Nitrophenylessigsäure, Schmp. 141°, 120°, 152°.

o-, m-, p-Nitrobenzyleanide . . . „ 84°, 61°, 116°.

**Nitrohydrozimmtsäuren**  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Beim Nitriren von Hydrozimmtsäure bilden sich ebenfalls die p-Nitro- und die o-Nitrosäure, aus beiden die o,p-Dinitrosäure. Die o-Nitrosäure wird auch aus der o-Nitro-p-amidohydrozimmtsäure, dem ersten Reduktionsproduct der o,p-Dinitrosäure, die m-Nitrosäure aus der p-Acetamido-m-nitrohydrozimmtsäure bereitet (B. 15, 846; vgl. auch m-Nitrotolnol S. 52):

o-, m-, p-Nitrohydrozimmtsäure, Schmp. 113°, 118°, 163°.

o,p-Dinitrohydrozimmtsäure, „ 126° (B. 13, 1680).

o- und p-Nitrohydratropasäure  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 110° und 87°, entstehen beim Eintragen von Hydratropasäure in stark abgekühlte, rauchende Salpetersäure (A. 227, 262).

## 4. Aromatische Amidomonocarbonsäuren.

Die aromatischen Amidomonocarbonsäuren entstehen durch Reduction der aromatischen Nitromonocarbonsäuren. Aehnlich dem Glycocoll bilden sie mit Alkalien und Mineralsäuren Salze, aber nicht mit Essigsäure, durch welche sie daher aus ihren Alkalisalzen gefällt werden. Wie das Glycocoll kann man die Monamidobenzoëssäuren als cyclische Ammoniumsalze auffassen (I, 349). Die Wasserstoffatome der Amidogruppe sind durch Alkyl- und Acidylreste ersetzbar. Dimethylamidosauren sind aus Dimethylanilinen, Phosgen und Aluminiumchlorid (S. 182) darstellbar. Acetamidobenzoëssäuren gewinnt man durch Oxydation von Acetoluidinen.

Die o-Amidosäuren, von denen die o-Amidobenzoëssäure und die o-Amidophenylelessigsäure zu dem Indigo, die o-Amidohydrozimmtsäure zu dem Chinolin in naher Beziehung stehen, geben unter Heteroringbildung merkwürdige Orthocondensationsproducte.

**Anthranilsäure, o-Amidobenzoëssäure**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CO_2H \\ [2]NH_2 \end{Bmatrix}$  oder  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]COO \\ [2]NH_2 \end{Bmatrix}$

schmilzt bei  $145^0$  und spaltet sich beim Erhitzen in Anilin und Kohlensäure. Ihre wässrige Lösung schmeckt süß. Sie wurde zuerst aus *Indigo* (s. d.) durch Einwirkung von Kali erhalten (1841 Fritzsche), wobei man die Oxydation zweckmässig durch Zusatz von  $MnO_2$  befördert (A. 234, 146). Sie entsteht durch Reduction der o-Nitrobenzoëssäure und der beiden m-Brom-o-nitrobenzoëssäuren (S. 202) mit Zinn und Salzsäure, aus Phtalimid bei der Behandlung mit Brom und Alkalilauge (B. 24, R. 966), sowie aus Anthranil, Acetantranilsäure und Isatosäure (s. u.).

Durch salpetrige Säure wird die Anthranilsäure in wässriger Lösung in Salicylsäure, durch Natrium in amyalkoholischer Lösung in Hexahydroanthranilsäure, Hexahydrobenzoëssäure (s. d.) und n-Pimelinsäure (I, 445) umgewandelt (B. 27, 2466).

Aethyläther, Sdep.  $260^0$ , aus Isatosäure (s. u.) und Alkohol mit Salzsäure. Amid, Schmp.  $108^0$ , aus Isatosäure und Ammoniak (B. 18, R. 273). Phenylantranilsäure  $C_6H_5NH[2]C_6H_4[1]CO_2H$ , Schmp.  $181^0$  (B. 25, 1734) (S. 205).

Formylantranilsäure  $CHO.NH[2]C_6H_4[1]CO_2H$ , Schmp.  $168^0$ , aus Isatosäure beim Kochen mit Ameisensäure. Acetylantranilsäure  $CH_3CO.NH[2]C_6H_4[1]CO_2H$ , Schmp.  $185^0$ , entsteht aus Anthranil und Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid, sowie durch Oxydation von o-Acetoluid, von *Methylketol* (s. d.) und von *Chinaldin* (s. d.) mit  $MnO_4K$ . Aethylester Schmp.  $61^0$  und Amid, Schmp.  $170^0$ , entstehen aus den entsprechenden Anthranilsäureverbindungen mit Essigsäureanhydrid. Benzoylantranilsäure, Schmp.  $183^0$  (B. 26, 1304).

**Anthranil, o-Amidobenzoësäurelactam**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CO \\ [2]NH \end{Bmatrix}$  oder  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH > O \\ [2]N \end{Bmatrix}$

bildet ein mit Wasserdampf leicht flüchtiges, eigenthümlich riechendes Oel, das gegen  $210^0$  unter Zersetzung siedet. Man hat dieses innere Anhydrid



der o-Amidobenzoësäure, bis jetzt nicht aus der Säure erhalten, sondern 1) durch Reduction von o-Nitrobenzaldehyd mit der berechneten Menge Eisenvitriol und Ammoniak, oder mit Zinn und Eisessig (B. 15, 2105, 2572, 16, 2227; 28, 1382); 2) durch Kochen der o-Nitrophenoxyacrylsäure mit Wasser neben Anthroxanaldehyd (B. 16, 2222). In Alkalien löst es sich zu Salzen der Anthranilsäure; durch Reduction geht es in o-Amidobenzaldehyd und o-Amidobenzylalkohol über.

Carboxylanthranilsäuremethylester  $\text{CO}_2\text{H}.\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{CH}_3$ , Schmp.  $176^\circ$ , entsteht neben Anthranilsäureester aus Isatosäure mit Methylalkohol bei  $130^\circ$  (B. 20, R. 813). Carboxäthylanthranilamid  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CONH}_2$ , Schmp.  $152^\circ$ , aus dem Anthranilsäureamid mit  $\text{ClCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ .

o-Tramidobenzoësäure  $\text{NH}_2\text{CONH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $152^\circ$ , aus Anthranilsäurechlorhydrat und Kaliumcyanat.

Isatosäure, Anthranilcarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{N}.\text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}\right.$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{CO.O} \\ \text{NH.CO} \end{smallmatrix}\right.$  (?) schmilzt gegen  $233\text{--}240^\circ$  unter Zersetzung in  $\text{CO}_2$  und Anthranil. Sie wurde zuerst erhalten durch Oxydation von Indigo in Eisessig mit Chromsäure (1885 H. Kolbe), später aus Anthranil und Anthranilsäure mit Chlorkohlensäureester (B. 22, 1672). Sie ist in Wasser sehr schwer löslich. Beim Erwärmen mit Alkalien oder Kochen mit conc. Salzsäure wird sie in  $\text{CO}_2$  und Anthranilsäure gespalten. Mit Ammoniak, Hydrazin, Phenylhydrazin, Hydroxylamin geht sie in die entsprechenden Amidverbindungen der Anthranilsäure über (B. 19, R. 65; 26, R. 585).

Kynursäure, Oxälylanthranilsäure, Carbostyrilsäure  $\text{CO}_2\text{H.CO}.\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  wird bei  $100^\circ$  wasserfrei und schmilzt bei  $180^\circ$  unter Zersetzung. Sie entsteht aus den Chinolinderivaten: Kynurin (s. d.) Kynurensäure (s. d.),  $\alpha$ -Phenylchinolin (s. d.), Carbostyril (s. d.), Acet-tetrahydrochinolin und aus Indoxylsäure (s. d.) durch Oxydation. Synthetisch wird sie durch Erhitzen von Anthranilsäure und Oxalsäure auf  $130^\circ$  erhalten (B. 17, 401; R. 110). Monoäthylester  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CO}.\text{NH}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $180^\circ$ , wird bei der Oxydation von Indoxylsäure erhalten (B. 15, 778).

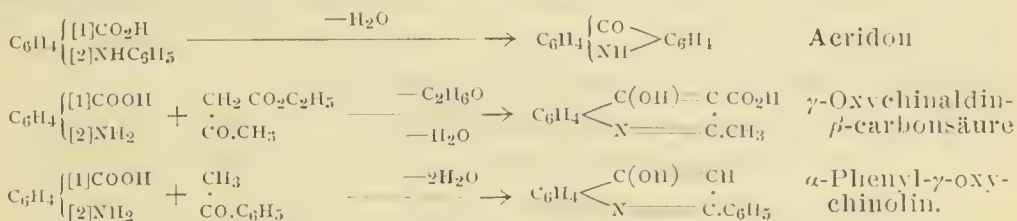
Dicyanaminobenzoyl  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO.N} \\ [2]\text{NH.CCN} \end{smallmatrix}\right.$ , schmilzt unter Zersetzung. Es entsteht aus Cyan und o-Amidobenzoësäure in wässriger Lösung (B. 11, 1986). Aethoxycyanaminobenzoyl  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO.N} \\ [2]\text{NH.C.OC}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $173^\circ$ , aus Cyan und o-Amidobenzoësäure in alkoholischer Lösung (B. 2, 415). Es geht mit Ammoniak in o-Benzglycocynamidin, Benzoylenguanidin  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO.NH} \\ [2]\text{NH.C.NH} \end{smallmatrix}\right.$  über, aus dem mit  $\text{JCH}_3$  in stark alkalischer Lösung  $\alpha$ -o-Benzkreatinin  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \quad \text{NH} \\ [2]\text{N}(\text{CH}_3) - \text{C.NH} \end{smallmatrix}\right.$  gebildet wird (B. 13, 977).

Dibromanthranilsäure entsteht aus o-Nitrotolnol mit Brom (S. 52).

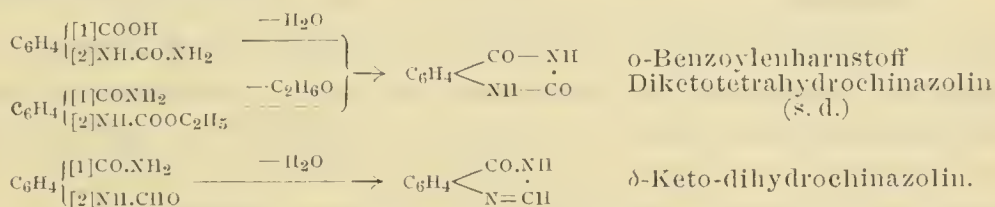
Heteroringbildungen der Anthranilsäure und ihre Abkömmlinge. In dem Anthranil und der Isatosäure, deren Constitution noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt ist, kennt man Anthranilsäureverbindungen, die jedenfalls einen Heteroring enthalten, aber sie entstehen beide nicht aus der Anthranilsäure. Dagegen führen zahlreiche Reactionen dieser Säure zur Bildung von Heteroringen, die ein, zwei und drei Stickstoffatome im neuen Ring enthalten (vgl. o-Amidobenzylalkohol S. 170, o-Amidobenzylamin S. 171, o-Amidobenzaldehyd S. 177 und o-Amidoacetophenon S. 180).



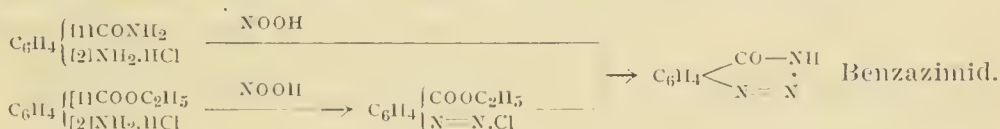
Mit Phenol condensirt sich Acetantrhanilsäure beim Erhitzen zu *Acridon*, das auch durch Erhitzen von Phenylanthranilsäure entsteht (B. 25, 2740). Mit Acetophenon und Acetessigester condensirt sich Anthranilsäure zu *Chinolinderivaten* (B. 27, 1396):



Aus Anthranilsäure und Anthranilsäureamid entsteht beim Erhitzen mit Harnstoff *o-Benzoylenharnstoff*, der sich auch aus Carboxaethyl-o-amidobenzamid durch Erhitzen bildet (B. 2, 416; 22, R. 196), sowie aus Uramidbenzoësäure durch Mineralsäuren (B. 27, 976). Durch Erhitzen von Formyl-, Acetyl-, Benzoyl-o-amidobenzamid entstehen *Ketodihydrochinazoline*. Die  $\beta$ -Methylverbindung wird auch aus Anthranilsäure mit Acetamid und aus Aceto-amidobenzoësäureaethylester mit Ammoniak erhalten (B. 20, R. 630; 22, R. 196; 27, R. 516). Die Condensationsproducte von o-Amidobenzoësäure mit Cyangas wurden schon weiter oben (S. 204) besprochen und formulirt.



Mit salpetriger Säure geht das Anthranilamid unmittelbar, der aus Anthranilsäureester zunächst entstehende o-Diazobenzoësäureester beim Behandeln mit Ammoniak in Benzazimid über (B. 21, 1538; R. 571):



m- und p-Amidobenzoësäure schmelzen bei 173° und 186°.

Chrysanissäure, 3,5-Dinitro-4-amidobenzoësäure  $(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 259°, goldgelbe Blättchen, entsteht aus 3,5-Dinitro-4-methoxybenzoësäure beim Erhitzen mit wässrigem Ammoniak.

**Diamidobenzoësäuren**  $(\text{NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$  wurden durch Reduction der Dinitro- und Nitroamidobenzoësäuren erhalten, sie zerfallen bei der trockenen Destillation in  $\text{CO}_2$  und Phenylendiamine (S. 80). Wie die o-Phenylendiamine (S. 82), geben auch die Diamidobenzoësäuren, die zwei Amidgruppen zueinander in Orthostellung enthalten, leicht heterocyclische Verbindungen, z. B. die 3,4-Diamidobenzoësäure, mit salpetriger Säure die 3,4-Azimidobenzoësäure (B. 15, 1880) (S. 82).

3,4,5-Triamidobenzoësäure  $(\text{NH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ , aus Chrysanissäure durch Reduction, zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und 1,2,3-Triamidobenzol (A. 163, 12). 2,3,5-Triamidobenzoësäure (B. 15, 2199).

Zahlreiche Amidosäuren, die sich von Alkylbenzoësäuren ableiten, sind bekannt, ebenso Halogenamidosäuren, Nitroamidosäuren u. a. m.

**Amidophenylfettsäuren** entstehen aus den Nitrophenylfettsäuren. Besonders bemerkenswerth sind einige o-Amidophenylfettsäuren wegen ihrer Neigung innere Anhydride zu bilden:  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Lactame (I, 355), die so gross ist, dass die entsprechenden freien o-Amidosäuren nicht zu existiren vermögen, z. B. o-Amidophenyl-essigsäure und o-Amidophenylhydrozimmtsäure.

m- und p-Amidophenyl-essigsäure schmelzen bei  $149^{\circ}$  und  $200^{\circ}$ .

m- und p-Amidohydrozimmtsäure schmelzen bei  $84^{\circ}$  und  $131^{\circ}$ .

4-Amido-3-nitrohydrozimmtsäure, Schmp.  $145^{\circ}$ , aus p-Acetamidohydrozimmtsäure.

p-Amidohydratropasäure, Schmp.  $128^{\circ}$ , giebt mit salpetriger Säure Phloretinsäure (A. 227, 267).

$\gamma$ - und  $\delta$ -Lactame der o-Amidophenylfettsäuren. Als das einfachste o-Amidosäurelactam könnte man das Anthranil (S. 203) betrachten, indessen ist seine Constitution noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt, auch wird es nicht aus Anthranilsäure erhalten. Die nächst höheren Homologen sind:

**Oxindol**, o-Amidophenyl-essigsäurelactam  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} (1)CH_2.CO \\ (2)NH- \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $120^{\circ}$ , entsteht aus der o-Nitrophenyl-essigsäure durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, und aus *Dioxindol* (s. d.) durch Reduction mit Natriumamalgam. Durch Erhitzen mit Barytwasser auf  $150^{\circ}$  geht das Oxindol in o-amidophenyl-essigsäures Baryum über, aus dem durch Säuren das Oxindol abgeschieden wird (B. 16, 1704). Mit salpetriger Säure geht Oxindol in Isatoxim (s. d.) über.

**Acetoxindol**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} (1)CH_2.CO \\ (2)N < COCH_3 \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $126^{\circ}$ , entsteht aus Oxindol mit Essigsäureanhydrid. o-Acetamidophenyl-essigsäure  $CH_3.CO.NH.C_6H_4.CH_2.CO_2H$ , Schmp.  $142^{\circ}$ , bildet sich aus Acetoxindol beim Lösen in verdünnter Natronlauge und zerfällt mit Alkalien oder Säuren erhitzt in Oxindol und Essigsäure.

p-Amidooxindol  $NH_2.C_6H_4.NO$  schmilzt gegen  $200^{\circ}$ , es entsteht durch Reduction von 2,4-Dinitrophenyl-essigsäure (S. 202) mit Sn und Salzsäure. Reducirt man mit Schwefelammonium, so erhält man 4-Amido-2-nitrophenyl-essigsäure, Schmp.  $185^{\circ}$  (B. 14, 824) vgl. o-Nitrophenyl-isonitrosoessigsäure.

**Atroxindol**, o-Amidohydratropasäurelactam  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} (1)CH(CH_3).CO \\ (2)NH- \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $119^{\circ}$ .

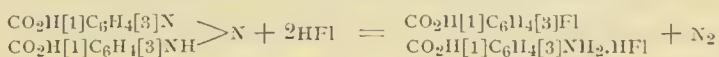
**Hydrocarbostyryl**, Amidohydrozimmtsäurelactam, Schmp.  $163^{\circ}$  aus o-Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (Glaser und Buchanan 1869) (B. 15, 2103). Hydrocarbostyryl steht in einer ähnlichen Beziehung zum *Chinolin*, wie das Oxindol zum Indol:



p-Amidohydrocarbostyryl  $NH_2.C_6H_4.NO$ , Schmp.  $211^{\circ}$ , entsteht neben 4-Amido-2-nitrohydrozimmtsäure, Schmp.  $139^{\circ}$ , aus 2,4-Dinitrohydrozimmtsäure.

**5. Diazobenzoësauren** (S. 85) entstehen auf ähnliche Weise aus den Mineralsauren Salzen der Amidobenzoësauren mit salpetriger Säure wie die gewöhnlichen Diazoverbindungen aus den Anilinsalzen. Aus dem Amid der o-Amidobenzoëssäure bildet sich mit salpetriger Säure das *Benzazimid* (S. 205). Nitrate der drei Diazobenzoësauren entstehen aus den Nitraten der drei Amidobenzoësauren, sie explodiren heftig beim Erhitzen. Auch die Perbromide der 3-Diazobenzoëssäure sind bekannt. Die Nitrate liefern beim Kochen mit Wasser die *Oxybenzoësauren*, die Sulfate mit Halogenwasserstoffsäuren: *Halogenbenzoësauren* (B. 18, 960). Die freien Diazobenzoësauren sind sehr wenig beständig.

**6. Diazoamidobenzoësauren** (S. 92) entstehen beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoholische Lösung der Amidobenzoësauren. **Diazo-m-amidobenzoëssäure**  $\text{CO}_2\text{H}[1]\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{N}=\text{N}\cdot\text{NH}[5']\text{C}_6\text{H}_4[1']\text{CO}_2\text{H}$ , orangeröthliches Pulver, giebt mit Fluorwasserstoff: m-Fluorbenzoëssäure (S. 95):



**7. Diazoimidobenzoësauren**  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \vdots \\ \text{N} \end{array} \xrightarrow{\text{N}} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$  (S. 96) entstehen aus den Diazobenzoëssäureperbromiden mit Ammoniak oder aus den Hydrazinbenzoësauren mit salpetriger Säure. o-Verbindung, Schmp. gegen  $70^\circ$ ; m-Verbindung, Schmp.  $160^\circ$ ; p-Verbindung, Schmp.  $185^\circ$  (B. 9, 1658).

**8. Azoxybenzoësauren**  $\text{o} < \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \\ \vdots \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \end{array}$  entstehen aus den Nitrobenzoësauren durch Reduction mit alkoholischem Kali (S. 97). Die o-Verbindung schmilzt bei  $225^\circ$  unter Zersetzung. Die m-Verbindung schmilzt bei  $320^\circ$  unter Zersetzung (B. 17, 1904; 24, R. 666).

**9. Azobenzoësauren**  $\begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \\ \vdots \\ \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H} \end{array}$  entstehen aus den Nitrobenzoësauren durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten. Die *Azobenzol-p-monocarbonsäure* wurde aus Amidoazobenzol erhalten (B. 19, 3022). o-, m- und p-Azobenzoëssäure zersetzen sich beim Schmelzen. Beim Destilliren des Calciumsalzes entsteht *Azophenylen* oder *Phenazin* (s. d.).

**10. Hydrazinbenzoësauren.** Die symmetrischen Hydrazobenzoësauren entstehen aus den Azobenzoësauren durch Reduction mit Natriumamalgam oder mit Eisenvitriol und Natronlauge. o-Hydrazobenzoëssäure schmilzt bei  $205^\circ$ . m-Hydrazobenzoëssäure  $\text{CO}_2\text{H}[3]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{NH}\cdot\text{NH}[1']\text{C}_6\text{H}_4[3']\text{CO}_2\text{H}$ . Die o- und m-Hydrazobenzoëssäure lagern sich beim Kochen mit Salzsäure in *Diamidodiphenyldicarbonsäuren* (s. d.) um. Die Umlagerung der m-Hydrazobenzoëssäure in p-Diamido-diphenylsäure ist für den Nachweis der Constitution der Diphenylsäure (s. d.) und damit der Constitution des Phenanthrens von Bedeutung.

Durch Reduction der Diazobenzoëssäurechlorhydrate oder -nitrate erhält man o-, m-, p-Hydrazinbenzoëssäure  $\text{NH}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , die mit Thionylanilin behandelt o-, m- und p-Benzoëssäurethionylhydrazon, Schmp.  $155^\circ$ ,  $231^\circ$  und  $258^\circ$  (B. 27, 2555) liefern.

Beim Erhitzen geht die o-Hydrazinbenzoëssäure in ein o-Hydrazinbenzoëssäurelactazam  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{[1]CO} \\ \vdots \\ \text{[2]NH} \end{array} \xrightarrow{\text{N}} \text{NH}$  über, das bei  $242^\circ$  unter Zers. schmilzt (A. 212, 333).



## 11. Sulfobenzoësäuren.

Beim Sulfuriren der Benzoësäure mit dampfförmigem  $\text{SO}_3$  entsteht hauptsächlich m-Säure neben wenig p-Säure (A. 178, 279). Die drei Monosulfobenzoësäuren  $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$  werden durch Oxydation der drei Toluolsulfosäuren mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (S. 181) erhalten. Oxydirt man statt der freien Säuren die Toluolsulfamide mit Kaliumpermanganat, dann geben m- und p-Toluolsulfamid: m- und p-Sulfaminbenzoësäure, während das o-Toluolsulfamid: das Benzoësäuresulfimid oder die Anhydrosulfaminbenzoësäure, genannt Saccharin (B. 12, 469), giebt, aus dem man durch Verseifen mit Salzsäure bei  $150^\circ$  die o-Sulfobenzoësäure gewinnt.

o-Sulfobenzoësäure schmilzt wasserfrei über  $250^\circ$ . Sie erinnert im Verhalten an die *Phtalsäure* (s. d.), sie bildet z. B. *Phtaleine* (s. d.), ein Anhydrid und ein Imid. Dichlorid Schmp.  $72^\circ$ . o-Sulfobenzoësäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{SO}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$ , Schmp.  $118^\circ$ , aus der Säure mit Acetylchlorid.

o-Sulfaminbenzoësäure  $\text{SO}_2\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$  schmilzt bei  $153\text{--}155^\circ$  unter Uebergang in das Sulfimid. Sie entsteht durch Oxydation von o-Toluolsulfamid mit rothem Blutlaugensalz (B. 19, R. 689) und aus ihrem inneren Anhydrid mit warmer Alkalilauge.

o-Anhydrosulfaminbenzoësre, *Benzoësäuresulfimid*  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{SO}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{NH}$ , genannt **Saccharin** (vgl. I, 516), Schmp.  $220^\circ$ . Es wurde 1879 von J. Remsen und C. Fahlberg entdeckt. Seine Darstellung wurde oben mitgetheilt. Der Körper wird technisch in beträchtlichen Mengen bereitet, um Verwendung als „Süssstoff“ zu finden, denn er ist 500mal süsser als Rohrzucker. Saccharin ist schwer löslich in Wasser, verhält sich ähnlich dem Succinimid und Phtalimid wie eine starke Säure, indem sie Imidsalze zu bilden vermag, von denen das in Wasser leicht lösliche Natriumsalz  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{HCO} \\ [2]\text{SO}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{NNa}$  400mal süsser als Rohrzucker ist.

Alle Sulfosäuren, deren Sulfogruppe sich in o-Stellung zu der Carboxylgruppe einer Alkylbenzoësäure befindet, vermögen *Sulfimide* oder *Sulfocarbonsäureimide* zu bilden.

**Methylsaccharin**  $\text{CH}_3\text{H}\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} \text{HCO} \\ [2]\text{SO}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{NH}$  (B. 25, 1737).

3,5-Disulfobenzoësäure entsteht durch Sulfuriren von Benzoësäure mit  $\text{SO}_3\text{H}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  (B. 27, R. 118). 2,4-Disulfobenzoësäure, aus 2,4-Toluoldisulfosäure (B. 14, 1205).

## 1 b. Einwerthige aromatische Oxyalkohole und ihre Oxydationsproducte.

### 1. Einwerthige aromatische Oxyalkohole oder Phenolalkohole.

Die einwerthigen aromatischen Oxyalkohole enthalten ausser dem alkoholischen Hydroxyl noch ein oder mehrere mit dem Benzolkern verbundene Hydroxyle, die ihnen die Eigenschaften der Phenole verleihen. Einige Alkohole dieser Gruppe sind einfache Umwandlungsproducte lange bekannter Pflanzenstoffe.

Bildungsweisen. Von den bei den Benzylalkoholen angeführten Bildungsweisen führten einige auch zu Phenolalkoholen:

1) Die Reduction von entsprechenden Aldehyden und Ketonen: 2) die Behandlung von Aldehyden mit Alkalilauge, 3) von Amiden mit Natriumamalgam (B. **24**, 175). 4) Mit den Benzylalkoholen sind sie durch die aromatischen Amidverbindungen verknüpft, die mit salpetriger Säure in die Oxybenzylalkohole übergehen. 5) Kernsynthetisch entstehen Phenolalkohole aus Phenolen mit Methylenchlorid (B. **13**, 435) oder mit Formaldehyd und Natronlauge (B. **27**, 2411; J. pr. Ch. **50**, 225).

**Monoxybenzylalkohole**  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH}$ . Die drei theoretisch denkbaren sind dargestellt, sie werden durch Reduction der ihnen entsprechenden Aldehyde mit Natriumamalgam erhalten; der bekannteste ist der *o*-Oxybenzylalkohol oder das *Saligenin*:

<i>o</i> -Oxybenzylalkohol	Schmp. 82°.
<i>m</i> -Oxybenzylalkohol	„ 67°.
<i>p</i> -Oxybenzylalkohol	„ 110°.

**Saligenin** oder *o*-Oxybenzylalkohol wurde zuerst durch Spaltung des Glucosides *Salicin* (s. d.) mittelst *Emulsin* (I, 564) oder *Ptyalin* (I, 564) oder verdünnten Säuren erhalten (1845 Piria, A. **56**, 37):

*Salicin*:  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  Glucose.  
Nach den allgemeinen Bildungsweisen wurde das Saligenin aus *Salicylaldehyd*, *Salicylsäureamid*, *o*-*Amidobenzylalkohol* und aus *Phenol* bereitet.

Es ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich; seine Lösung wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Durch Behandlung mit Säuren geht es in einen harzartigen Körper: *Saliretin* genannt (*ῥητίνη* Harz), über. Es sind Aether und Substitutionsproducte des Saligenins bekannt, die theilweise aus den entsprechenden Salicylabkömmlingen bereitet wurden.

*o*-Oxybenzylamin, *Salicylamin*, Schmp. 121° (B. **23**, 2744). *o*-Dioxybenzylamin, Schmp. 168° (B. **27**, 1799). *p*-Oxyphenyläthylamin s. Tyrosin S. 248.

**Anisalkohol**, *p*-Methoxybenzylalkohol  $\text{CH}_3\text{O}[1]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{OH}$ , Schmp. 45°, Sdep. 259°, bildet sich mit alkoholischem Kali aus Anisaldehyd (s. d.), in den er durch Oxydation übergeht.

*p*-Homosaligenin  $\text{CH}_3[5]\text{C}_6\text{H}_3[2](\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ , Schmp. 105°.

**Hydrocumaron**  $\text{C}_6\text{H}_4\left[\begin{smallmatrix} 1 & \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ 2 & \text{O} \end{smallmatrix}\right]$ , Sdep. 188°, das innere Anhydrid des in freiem Zustand nicht bekannten *o*-Oxyphenyläthylalkohols, entsteht aus *Cumaron* (s. d.) mit Natrium in Alkohol (B. **25**, 2409). *p*-Thymotinalkohol  $\text{CH}_3[2]\text{C}_6\text{H}_7[5]\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{OH}[1]\text{CH}_2\text{OH}$ , Schmp. 120° (B. **27**, 2412).

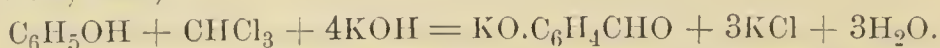
**Dioxybenzylalkohole** sind in freiem Zustand nicht bekannt, wohl aber sind durch Reduction einiger Aldehydäther mit Natriumamalgam Abkömmlinge des 2,5-Dioxy- und des 3,4-Dioxybenzylalkohols erhalten worden. [2,5]-Dimethoxygentisinalkohol  $(\text{CH}_3\text{O})_2 2,5 \text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$ , Sdep. 278°.

**Vanillylalkohol**  $\text{CH}_3\text{O}[3]\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$ , Schmp. 115°, aus *Vanillin* (S. 212).

**Piperonylalkohol**  $\text{CH}_2\left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} & 3 \\ & 1 \end{smallmatrix} \right\rangle \text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{OH}$ , Schmp. 51°, aus *Piperonal* (S. 212).

## 2. Aromatische Oxymonaldehyde, Phenolaldehyde.

Die Phenolaldehyde können 1) aus den Phenolalkoholen durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten werden, 2) durch eine wichtige kernsynthetische Bildungsweise, bestehend in der Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenole, wobei sich das Chloroform in o- und p-Stellung zum Phenolhydroxyl anlagert und in die Aldehydgruppe umwandelt (Reaction von Reimer, B. 9, 1268):



Verhalten. Die Phenolaldehyde zeigen dieselben Reactionen der Aldehydgruppe wie die Benzaldehyde. Sie werden durch Oxydationsmittel schwierig zu Phenolcarbonsäuren oxydirt, reduciren ammoniakalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung. Am leichtesten werden sie durch schmelzendes Aetzkali in Phenolcarbonsäuren übergeführt. Sie bilden, wie die Phenole, lösliche Alkaliphenolate, aus denen durch Einwirkung von Alkyljodiden Alkyläther gebildet werden.

**2a. Monoxybenzaldehyde**  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , die drei der Theorie nach denkbaren sind bekannt. Am längsten kennt man den Methyläther des p-Oxybenzaldehyds, den Anisaldehyd.

**Salicylaldehyd**, o-Oxybenzaldehyd, früher auch *salicylige* oder *spiroylige Säure* genannt, Sdep. 196°, sp. Gew. 1,172 (15°), findet sich im flüchtigen Oel von Spiraeaarten, z. B. *Spiraea ulmaria*. Es entsteht durch Oxydation von Saligenin (Piria 1839) und durch Spaltung von *Helicin*, dem Oxydationsproduct des Salicins (s. d.). Am leichtesten gewinnt man ihn neben p-Oxybenzaldehyd durch Einwirkung von Chloroform und Alkalilauge auf Phenol und trennt ihn vom p-Oxybenzaldehyd durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem der Salicylaldehyd leicht flüchtig ist. In Wasser ist er ziemlich leicht löslich; die Lösung wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt (vgl. Saligenin S. 209 und Salicylsäure S. 215). Wie alle Orthooxyaldehyde färbt er die Haut tiefgelb. Durch Reduction geht er in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über.

Salicylaldehydkalium  $\text{KO.C}_6\text{H}_4\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$  gelbe Tafeln, Methyläther  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , Schmp. 35°, Sdep. 238°. Aethyläther Sdep. 248°. Acetverbindung  $\text{CH}_3\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ , Schmp. 37°, Sdep. 253°. Glucoseverbindung s. *Helicin*. o-Aldehydphenoxyessigsäure  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CHO}$ , Schmp. 132°, liefert unter Abspaltung von Wasser *Cumarilsäure* (s. d.). Salicylaldoxim, Schmp. 57°, mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin liefert Salicylaldehyd zwei verschiedene Benzylsalicylaldoximäther (B. 22, 3320). o-Anisaldoxim  $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH:N(OH)}$ , Schmp. 92° (B. 23, 2741). Phenylhydrazon, Schmp. 142° (B. 18, 1660). Nitrosalicylaldehyde s. B. 22, 2339.

m-Oxybenzaldehyd, Schmp. 104°, Sdep. 240°, entsteht durch Reduction



der m-Oxybenzoësäure mit Natriumamalgam (B. 14, 969) und aus m-Nitrobenzaldehyd (B. 15, 2045). Oxim, Schmp. 87°. Phenylhydrazon, Schmp. 130° (B. 24, 826). Nitro-m-methoxybenzaldehyde s. B. 18, 2572.

p-Oxybenzaldehyd, Schmp. 116°, sublimirt, entsteht aus Phenol, Chloroform und Alkalilauge neben Salicylaldehyd (s. d.). Oxim, Schmp. 65°. Phenylhydrazon, Schmp. 178°. Leicht zugänglich ist der Methyläther des p-Oxybenzaldehyds, der sog.

**Anisaldehyd**, p-Methoxybenzaldehyd  $\text{CH}_3\text{O}[\text{1}]\text{C}_6\text{H}_4[\text{1}]\text{CHO}$ , Sdep. 248°, sp. Gew. 1,123 (15°). Der Anisaldehyd entsteht durch Oxydation von Anethol (s. d.), das sich in verschiedenen ätherischen Oelen: Anisöl, Fenchelöl, Estragonöl findet, mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung.

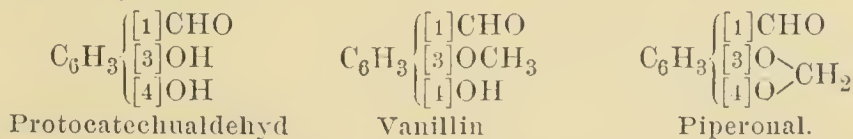
**Homologe Monoxybenzaldehyde** hat man nach der Reimer'schen Methode aus einigen Phenolen bereitet. Es lieferten:

		Schmp.	Sdep.	
o-Kresol: . . . .	o-Homosalicylaldehyd	17°	208°	} (B. 24, 3667).
	o-Homo-p-oxybenzald.	115°		
m-Kresol: . . . .	m-Homosalicylaldehyd	54°	222°	}
	m-Homo-p-oxybenzald.	110°		
p-Kresol: . . . .	p-Homosalicylaldehyd	56°	217°	
Pseudocumenol: [3,5,6]-Trimethylsalicylald.		105°	(B. 18, 2656).	
Thymol (S. 132): p-Thymotinaldehyd		133°	(B. 16, 2097).	
Carvacrol (S. 132): p-Carvacrotinaldehyd		flüssig	(B. 19, 14).	

Die o-Oxybenzaldehyde sind leichter löslich in Wasser, schwerer löslich in Chloroform als die p-Oxybenzaldehyde. Die o-Oxybenzaldehyde sind mit Wasserdämpfen flüchtig, geben schwer lösliche Natriumdisulfit-Verbindungen und färben sich mit Ammoniak gelb (B. 11, 770), vgl. *Cumarine*.

## 2b. Dioxybenzaldehyde.

Von den Dioxybenzaldehyden, die aus Dioxybenzolen mit Chloroform und Alkalilauge kernsynthetisch erhalten werden können, sind einige ätherartige Abkömmlinge des Protocatechualdehydes durch ihren Wohlgeruch ausgezeichnet, vor allen das Vanillin und das Piperonal oder Heliotropin. Beide Körper werden technisch dargestellt:



**Protocatechualdehyd**, [3,4]-Dioxybenzaldehyd, Schmp. 153° (B. 26, R. 701), wurde zuerst aus Piperonal (S. 212) erhalten (Fittig und Remsen 1871), ferner aus Vanillin, Isovanillin und Opiansäure durch Erhitzen mit Salzsäure. Kernsynthetisch entsteht es aus Brenzcatechin mit Chloroform und Alkalilauge. Er ist leicht löslich in Wasser, seine Lösung wird durch Eisenchlorid tief grün gefärbt (S. 147) und reducirt ammoniakalische Silberlösung. Durch schmelzendes Kali wird der Protocatechualdehyd in Protocatechusäure verwandelt.

**Vanillin**, *m*-Methoxy-*p*-oxybenzaldehyd, Schmp.  $80^{\circ}$ , sublimirt leicht, ist der wirksame Bestandtheil der Vanilleschoten, der Früchte von *Vanilla planifolia*, die gegen 2 pct. davon enthalten (B. 9, 1287). Vanillin findet sich auch in der Orchidee *Nigritella suaveolens* (B. 27, 3409). Künstlich ist es zuerst aus dem Glucosid Coniferin (s. d.) durch Oxydation mit Chromsäure erhalten worden (1874 Tiemann und Haarmann, B. 7, 613). Als Zwischenproduct der Oxydation wurde aus Coniferin *Glucovanillin* (s. d.) gewonnen, das durch Säuren oder Emulsin (I, 564) in Glucose und Vanillin gespalten wird (B. 18, 1595, 1657). Ferner entsteht Vanillin durch Oxydation von *Eugenol* (s. d.) (B. 9, 273). Kernsynthetisch wurde Vanillin neben *m*-Methoxyl-salicylaldehyd, Sdep.  $266^{\circ}$ , aus Guajacol, Chloroform und Kalilauge erhalten (B. 14, 2023).

Das Vanillin zerfällt, mit Salzsäure erlützt, in Protocatechualdehyd und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ . Es verhält sich wie ein *p*-Oxybenzaldehyd (S. 211) und geht mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure über: zwei Thatsachen, aus denen seine Constitution folgt. Durch Natriummalgam wird das Vanillin in Vanillylalkohol (S. 209) und das dem Hydrobenzoin (S. 172) entsprechende Hydrovanilloin umgewandelt. Vanillinoxim, Schmp.  $117^{\circ}$  (B. 24, 3654).

**Isovanillin**, *p*-Methoxy-*m*-oxybenzaldehyd, Schmp.  $116^{\circ}$ , riecht in der Wärme nach Vanille und Anisöl. Es entsteht aus *Hesperitinsäure* (s. d.) durch Oxydation, aus *Opiansäure* (S. 231) durch Erhitzen mit Salzsäure. Protocatechualdehyddimethyläther  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$ , Schmp.  $42^{\circ}$ , Sdep.  $283^{\circ}$  (B. 11, 662).

**Piperonal**, Protocatechualdehydmethylenäther, *Heliotropin*  $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$ , Schmp.  $37^{\circ}$ , Sdep.  $263^{\circ}$ , wurde durch Oxydation von Piperinsäure (s. d.) erhalten. Es bildet sich auch bei der Behandlung von Protocatechualdehyd mit Alkali und Methylenjodid. Es riecht sehr angenehm nach Heliotrop. Durch Oxydation geht es in Piperonylsäure (S. 221), durch Reduction in Piperonylalkohol (S. 209) über. Oxim, Schmp.  $110^{\circ}$ . Phenylhydrazon, Schmp.  $100^{\circ}$ . Mit  $\text{PCl}_5$  entsteht Piperonachlorid  $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCl}_2$ , und Dichlorpiperonachlorid  $(\text{CCl}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CHCl}_2$ , letzteres wandelt sich mit kaltem Wasser in Dichlorpiperonal  $(\text{CCl}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\text{CHO}$ , mit heissem Wasser in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  und Protocatechualdehyd um (A. 159, 144; B. 26, R. 701). Brompiperonal  $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{BrCHO}$  (B. 24, 2592). *o*-Nitropiperonal giebt Bisdioxymethyleindigo (B. 24, 617).

Wie der Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, so sind aus Resorcin und Hydrochinon mit Chloroform und Alkalilauge:  $\beta$ -Resorecyaldehyd  $(\text{HO})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CHO}$ , Schmp.  $135^{\circ}$  (s. Umbelliferon) und Gentisinaldehyd  $(\text{HO})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CHO}$ , Schmp.  $99^{\circ}$ , dargestellt worden. Zugleich entstehen in verdünnten Lösungen bei Anwendung von viel Chloroform und Kali auch Dioxydialdehyde. Aus den Monomethyläthern von Resorcin und Hydrochinon entstehen, wie aus dem Guajacol, mit Chloroform und Alkalilauge stets je zwei Aldehyde: ein im Verhalten dem Salicylaldehyd gleichender, der die Aldehydgruppe in *o*-Stellung zum Phenolhydroxyl enthält, und einer mit der Aldehydgruppe in *p*-Stellung zu dem freien Phenolhydroxyl (B. 14, 2024).

**2c. Tri- und Tetraoxybenzaldehyd.** Durch Oxydation aromatischer aus Pflanzenstoffen enthaltener Verbindungen mit ungesättigten aliphatischen Seitenketten wurden Alkyl- und Methyläther von Tri- und Tetraoxybenzaldehyden erhalten (B. **16**, 2112; **17**, 1086; **24**, 3818). Aus Glycosyringaaldehyd, einem Oxydationsproduct des *Syringins* (s. d.), entsteht durch Emulsin ein Trioxybenzaldehydäther (B. **22**, R. 107).

### 3. Phenolmonoketone.

Man hat derartige Verbindungen 1) aus Amidoketonen erhalten (B. **18**, 2691), 2) aus aromatischen  $\beta$ -Ketocarbonsäuren (B. **25**, 1308). Geeigneter aber sind die kernsynthetischen Methoden, die in der Einführung von Säureradicalen in Phenole und Phenolalkyläther bestehen: 3) Condensation von Phenolen mit Eisessig und anderen Fettsäuren durch Chlorzink- oder Zimmtetrachlorid (B. **14**, 1566; **23**, R. 43; **24**, R. 770) oder besser durch Phosphoroxychlorid (B. **27**, 1983); 4) aus Phenolen durch Säurechloride (B. **22**, R. 746); 5) aus Phenolalkyläthern und Säurechloriden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. **23**, 1199).

**o-Oxyacetophenon.** Sdep. 213<sup>0</sup> nach Bildungsweise 2). **p-Oxyacetophenon**, Schmp. 107<sup>0</sup> nach Bildungsweise 1). **p-Acetylanisol**, **p-Methoxyacetophenon**, Schmp. 38<sup>0</sup>, Sdep. 258<sup>0</sup> nach Bildungsweise 5). **Propionylphenol**  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COC}_2\text{H}_5$ , Schmp. 148<sup>0</sup> nach Bildungsweise 4).

**Acetobrenzcatechin**  $(\text{HO})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{COCH}_3$ , Schmp. 116<sup>0</sup> (B. **27**, 1989). **Acetvanillon**  $\text{HO}[4](\text{CH}_3\text{O})[3]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{COCH}_3$ , Schmp. 115<sup>0</sup>, entsteht bei der Oxydation von Acetugenol und synthetisch aus Guajacol nach Methode 5) (B. **24**, 2855, 2869). **Acetoveratron**  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$ , Schmp. 48<sup>0</sup> (B. **27**, 1989). **Acetopiperon**  $(\text{CH}_2\text{O}_2)_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , Schmp. 87<sup>0</sup>, aus Protocotoïn durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (B. **24**, 2989; **25**, 1127; **26**, 2348).

**Resacetophenon**  $(\text{HO})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{COCH}_3$ , Schmp. 142<sup>0</sup>, entsteht nach Methode 3) und aus  $\beta$ -Methylumbelliferon durch Schmelzen mit Kali (B. **16**, 2123). Sein p-Methyläther, das **Paeonol**  $\text{CH}_3\text{O}[4](\text{HO})[2]\text{C}_6\text{H}_3\text{COCH}_3$ , Schmp. 45<sup>0</sup>, findet sich in der Wurzelrinde von *Paeonia Moutan* einer Ranunculacee in Japan (B. **25**, 1292).

**Chinacetophenon**  $(\text{HO})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{COCH}_3$ , Schmp. 202<sup>0</sup>, nach Bildungsweise 3). **Valerohydrochinon**  $(\text{HO})_2[2,5]\text{C}_6\text{H}_3\text{COC}_4\text{H}_9$ , Schmp. 115<sup>0</sup>. Sein Chinhydron entsteht durch Einwirkung von Sonnenlicht auf Benzaldehyd und Valeraldehyd (B. **24**, 1344).

**Gallacetophenon**  $(\text{HO})_3[2,3,4]\text{C}_6\text{H}_2[1]\text{COCH}_3$ , Schmp. 168<sup>0</sup>, nach Bildungsweise 3) (B. **27**, 2737).

### 4. Phenolmonocarbonsäuren.

Die aromatischen Oxyssäuren, welche das Hydroxyl am Benzolkern gebunden enthalten, vereinigen in sich die Eigenschaften einer Carbonsäure mit denen eines Phenols, es sind Phenolcarbonsäuren. Ist dagegen das Hydroxyl in der aliphatischen Seitenkette enthalten, so zeigen diese aromatischen Alkoholsäuren (S. 227, 245) eine grosse Aehnlichkeit im Verhalten mit den Oxyfettsäuren.

**Bildungsweisen der Phenolmonocarbonsäuren.**

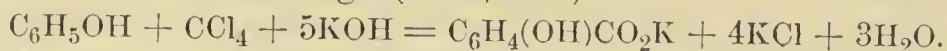
**A. Aus substituirten Carbonsäuren analog den Phenolen:** 1) Durch Umwandlung der Amidosäuren in die Diazoverbindungen mittelst salpetriger Säure und Kochen der letzteren mit Wasser. 2) Durch



Schmelzen der Sulfobenzoësäuren und Halogenbenzoësäuren mit Alkalien. B. Aus Verbindungen, die das Phenolhydroxyl bereits enthalten: 3) Durch Verschmelzen der homologen Phenole mit Alkalien, wobei die Methylgruppe am Kern zu der Carboxylgruppe oxydirt wird. 4) Durch Oxydation der Schwefel- oder Phosphorsäureester homologer Phenole und Verseifen der entstandenen Ester der Phenolcarbonsäuren. 5) Durch Verschmelzen der schwierig oxydirbaren Phenolaldehyde mit Alkalien. 6) Durch Umwandlung der Phenolaldoxime in Oxysäurenitrile und Verseifung.

Kernsynthetisch: 7) Durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf die trockenen Alkaliphenolate bei hoher Temperatur, wobei die Kohlensäure gewöhnlich in Orthostellung zur Hydroxylgruppe tritt. (Eingehender wird die Reaction bei der Salicylsäure abgehandelt.)

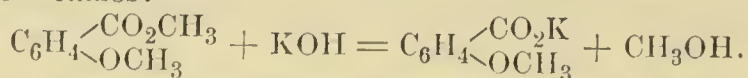
8) Durch Kochen der Phenole mit Tetrachlorkohlenstoff (I, 104) und alkoholischer Kalilauge (B. 10, 2185):



Diese Reaction entspricht der Bildung der Oxyaldehyde aus Phenolen, Chloroform und Alkalilauge. Hauptsächlich tritt das Carboxyl in p-Stellung zum Phenolhydroxyl, untergeordnet entstehen auch o-Oxysäuren.

9) Alkyloxysäureamide, Alkyloxysäureanilide und Alkyloxysäurethioanilide entstehen bei der Einwirkung von Harnstoffchlorid, Phenylisocyanat und Phenylsenföl auf Phenoläther (oder Thiophenoläther) und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung (A. 244, 61; B. 27, 1733).

Verhalten. Die Phenolmonocarbonsäuren sind einbasische Säuren. Durch Alkalicarbonate wird nur der Carboxylwasserstoff durch Metall ersetzt. Aetzkalken bilden Phenolatsalze, sog. basische Salze, wie  $\text{NaO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$ , aus denen durch  $\text{CO}_2$  wieder die neutralen Salze gebildet werden. Aehnlich verhalten sich auch die Aetherester, indem durch Alkalien nur das Esteralkyl herausgenommen wird unter Bildung eines alkyläthersauren Salzes:



Die o-Oxymonocarbonsäuren unterscheiden sich von den m- und p-Verbindungen dadurch, dass sie mit Wasserdämpfen flüchtig sind, durch Eisenchlorid violett blau gefärbt werden und sich in Chloroform lösen. Die m-Oxysäuren geben beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure rothbraune Färbungen, unter Bildung von Oxyanthrachinonen (B. 18, 2142) und sind meist beständiger als die o- und p-Säuren, von denen die letzteren schon beim Erhitzen mit conc. Salzsäure in  $\text{CO}_2$  und Phenole zerfallen. Mit Kalk erhitzt zerfallen alle Oxybenzoësäuren in  $\text{CO}_2$  und Phenole.

**4a. Monoxymonocarbonsäuren.** Von diesen ist weitaus die wichtigste die o-Oxybenzoësäure oder Salicylsäure, die sowohl in der Therapie als in der Farbentechnik eine ausgedehnte Verwendung findet.

**Monoxybenzoësäuren.** Die drei theoretisch möglichen Isomeren sind bekannt.

Ueber die Neutralisationswärmen der drei Oxybenzoësäuren vgl. B. 18, R. 487.

**Salicylsäure, o-Oxybenzoësäure**  $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $155^\circ$ , findet sich in freiem Zustand in den Blüthen von *Spiraea ulmaria*, als Methylester (I, 119) im Wintergrünöl, dem ätherischen Oel von *Gaultheria procumbens*, einer Ericacee. Sie entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus Anthranilsäure, 2) aus o-Sulfo-, o-Chlor- und o-Brombenzoësäure, 3) aus o-Kresol, 4) aus Saligenin und Salicylaldehyd, 5) aus Phenolaten mit  $\text{CO}_2$  und 6) mit  $\text{CCl}_4$ .

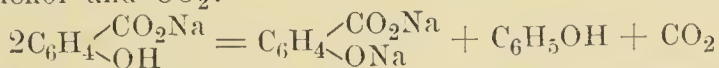
Sie bildet sich ferner beim Schmelzen von *Cumarin* (s. d.) und *Indigo* (s. d.) mit Kali und bei der Destillation von benzoësaurem Kupfer.

Technische Darstellung. Zur technischen Darstellung dienen zwei Verfahren,  $\text{CO}_2$  mit Phenolnatrium in Reaction zu bringen: a) Man erhitzt trockenes Phenolnatrium auf  $180$ — $220$  in einem Strom von Kohlendioxyd, wobei die Hälfte des Phenols überdestillirt unter Bildung von Dinatriumsalicylat (H. Kolbe).



Merkwürdig ist das Verhalten von Kaliumphenolat bei dieser Reaction. Bei  $150^\circ$  entsteht ebenfalls Dikaliumsalicylat, aber mit einer Beimengung von Dikalium-p-oxybenzoat, die mit steigender Temperatur wächst, bei  $220^\circ$  bildet sich ausschliesslich Dikalium-p-oxybenzoat.

Die primären Alkalisalze der Salicylsäuren zeigen beim Erhitzen folgendes Verhalten: das Mononatriumsalicylat giebt bei  $220^\circ$  Dinatriumsalicylat, Phenol und  $\text{CO}_2$ :



Das Monokaliumsalicylat giebt bei  $220^\circ$  Dikalium-p-oxybenzoat, Phenol und  $\text{CO}_2$ . Dagegen lagert sich das Mononatrium-p-oxybenzoat bei  $280^\circ$  um in Dinatriumsalicylat und Bildung von Phenol und  $\text{CO}_2$  (J. pr. Ch. [2] 16, 425).

b) Man wandelt unter Druck in Autoklaven Natriumphenolat durch Einpressen von  $\text{CO}_2$  in phenolkohlensaures Natrium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.CO}_2\text{Na}$  um, das sich unter Druck bei  $120$ — $130^\circ$  in Mononatriumsalicylat umlagert  $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{Na}$ . Die zweite Methode erreicht eine völlige Umwandlung des angewandten Phenols.

Geschichte. Die Salicylsäure wurde 1838 von Piria durch Oxydation ihres Aldehydes mit schmelzendem Aetzkali zuerst erhalten (A. 30, 165). Cahours bewies 1843, dass das Wintergrünöl hauptsächlich aus Salicylsäuremethylester besteht (A. 53, 332). 1853 zeigte Gerland, dass sich die Anthranilsäure, wie A. W. Hofmann vermuthet hatte, mit salpetriger Säure in Salicylsäure umwandeln lässt (A. 86, 147). Synthetisch lehrten sie 1860 H. Kolbe und Lautemann aus Phenol, Natrium und Kohlensäure bereiten (A. 115, 201). 1874 fand Kolbe, der die Salicylsäure zuerst richtig als einbasische Oxysäure auffasste, dass sie sich leicht beim Leiten von  $\text{CO}_2$  über trockenes Natriumphenolat in der Hitze bildet und hatte damit die Bedingungen ermittelt, die eine technische Darstellung



der Salicylsäure im Grossen ermöglichten. Die Umwandlung von Natriumphenolat unter Druck bei 120—130° in Mononatriumsalicylat (s. o.) machte R. Schmitt ausfindig (B. 17, R. 624).

Eigenschaften und Verhalten. Die Salicylsäure krystallisiert aus Alkohol in farblosen Prismen, aus heissem Wasser in langen Nadeln. Sie schmeckt säuerlich süss. Sie löst sich in 400 Th. Wasser bei 15°, in 12 Th. Wasser bei 100°. In Chloroform ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen für sich geht sie in *Salol* oder Salicylsäurephenylester und *Xanthon* (s. d.) über (A. 269, 323). Durch Reduction mit Natrium in amylalkoholischer Lösung geht sie in normale Pimelinsäure (S. 30) über (B. 27, 331). Ihre wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Sie ist ein starkes Antisepticum, hemmt die Fäulniss und Gährung (Kolbe, J. pr. Ch. [2] 10, 9) und findet in freier Form und als Natriumsalz therapeutische Verwendung (Gelenkrheumatismus).

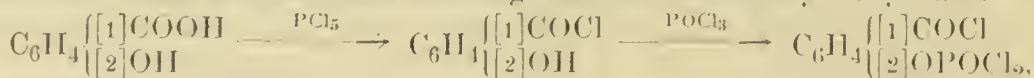
Salicylate. Natriumsalicylat  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{Na}$ , krystallinisches, unangenehm süss schmeckendes Pulver. Basisches Kalksalz  $(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ , sehr schwer löslich, fällt beim Kochen der Salicylsäure mit Kalkwasser und dient zur Trennung von m- und p-Oxybenzoesäure.

Ester, Aether und Aetherester. Methylester  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$ , Sdep. 224°, spec. Gew. 1,197 (0°), Hauptbestandtheil des Wintergrünöls von *Gaultheria procumbens* (I, 119). Dimethylätherester  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{CH}_3$ , Sdep. 245°, aus dem Methylester mit  $\text{CH}_3\text{J}$  und alkoholischer Kalilauge. Methylsalicylsäure  $\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 98°, entsteht aus dem Dimethylätherester durch Kochen mit Kalilauge (S. 214), zerfällt bei 200° in  $\text{CO}_2$  und Anisol (S. 133).

Salicylsäurephenylester, *Salol*  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 43°. Sdep. 172° (12 mm), aus Salicylsäure beim Erhitzen für sich auf 200—220° unter  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, aus Salicylsäure, Phenol und  $\text{POCl}_3$ , aus Polysalicylid durch Erhitzen mit Phenol, oder aus den Natriumsalzen von Salicylsäure und Phenol mit Phosgen. Es wird als Antisepticum verwendet. Beim Erhitzen mit  $\text{SO}_2\text{H}_2$  oder  $\text{PCl}_3$  geht es in *Xanthon* (s. d.) oder Diphenylenketonoxyl über. Natriumsalol  $\text{NaO.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , lagert sich beim Erhitzen auf 280—300° in das Natriumsalz der bei 113° schmelzenden Phenylsalicylsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$  um, die durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Phenylthiosalicylsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 166° (A. 263, 2), s. Thioxanthon.

Acetylsalicylsäure  $\text{CH}_3\text{CO.O.C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 118°.

Salicylsäurechlorid  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{COCl}$  ist nicht bekannt.  $\text{PCl}_5$  wirkt zwar lebhaft auf Salicylsäure ein, allein das dabei entstehende Phosphoroxychlorid setzt sich unter Salzsäureentwicklung mit dem Phenolhydroxyl um:



es entsteht: o-Chlorearbonylphenyl-orthophosphorsäuredichlorid. Sdep. 168° (11 mm). Bei der weiteren Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  tauscht dieser Körper ein Sauerstoffatom gegen zwei Chloratome aus und man erhält o-Trichlor-methylphenyl-orthophosphorsäuredichlorid  $(\text{Cl}_2\text{PO})\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CCl}_3$ , Sdep. 178° (11 mm), das mit  $\text{PCl}_5$  auf 180° im geschlossenen Rohr erhitzt o-Chlorbenzotrichlorid  $\text{Cl}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CCl}_3$ , Schmp. 30°, Sdep. 130° (11 mm) giebt



(A. 239, 314). Aehnlich verhalten sich m- und p-Oxybenzoësäure, sowie m- und p-Kresotinsäure.

Ist dagegen das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls durch die Methyl- oder Acetylgruppe ersetzt, so entstehen mit  $\text{PCl}_5$  die Chloride: **Methylsalicylsäurechlorid**  $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{COCl}$ , Sdep.  $254^\circ$ , und **Acetylsalicylsäurechlorid**  $\text{CH}_3\text{CO}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{COCl}$ , Schmp.  $43^\circ$ , Sdep.  $135^\circ$  (12 mm).

Führt man in die Salicylsäure zwei Chloratome oder zwei Nitrogruppen ein, die sich in op-Stellung zum Phenolhydroxyl begeben, so wird durch die neben dem Phenolhydroxyl stehenden negativen Substituenten Cl und  $\text{NO}_2$  das Phenolhydroxyl vor dem Angriff des Phosphoroxychlorids geschützt und es bilden sich mit Phosphorpentachlorid die beiden freien Oxyssäurechloride: **[3,5]-Dichlorosalicylsäurechlorid**  $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_2[3,5]\text{Cl}_2[1]\text{COCl}$ , Schmp.  $79^\circ$ , und **[3,5]-Dinitrosalicylsäurechlorid**  $\text{HO.C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2.\text{COCl}$ , Schmp.  $70^\circ$ . Der Einfluss negativer Substituenten neben der Phenolhydroxylgruppe macht sich in ähnlicher Weise geltend, wie bei der Esterificirung der [2,6]-substituirtten Benzoësäuren (S. 188) unter Anwendung von Alkohol und Salzsäure.

**Salicylphosphorigsäuremonoehlorid**  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} \text{H}^1\text{COO} \\ \text{Cl}^2\text{O} \end{smallmatrix}\right\} > \text{PCl}$ , Schmp.  $30^\circ$ , Sdep.  $167^\circ$  (11 mm), entsteht in glatter Umsetzung bei der Einwirkung von  $\text{PCl}_3$  auf Salicylsäure bei  $70^\circ$ . Es setzt sich unter Erwärmung mit  $\text{PCl}_5$  um, wobei es in die Verbindung  $\text{POCl}_2.\text{OC}_6\text{H}_4\text{COCl}$  übergeht (A. 239, 301).

**Salicylid oder Tetrasalicylid**  $\begin{smallmatrix} \text{O} . \text{C}_6\text{H}_4 . \text{COO} . \text{C}_6\text{H}_4 . \text{CO} \\ \text{CO} . \text{C}_6\text{H}_4 \text{O} . \text{CO} . \text{C}_6\text{H}_4 \text{O} \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $260^\circ$  und **Poly-salicylid**  $(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)_x$ , Schmp.  $322\text{--}325^\circ$ , bilden sich bei der Einwirkung von  $\text{POCl}_3$  auf Salicylsäure in Xylollösung. Die beiden Verbindungen werden durch kochendes Chloroform getrennt, mit dem das Tetrasalicylid eine in prachtvollen, quadratischen Octaëdern krystallisirende Verbindung: **Salicylid-Chloroform**  $(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2)_4.2\text{CHCl}_3$  bildet, die 33 pct. Chloroform in loser Bindung als Krystall-Chloroform enthält und zur Darstellung von reinem *Chloroform* (I, 230) technisch verwendet wird (Anschütz, A. 273, 94). Aehnlich verhält sich o-Kresotinsäure.

**Salicylsäureamid**  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$ , Schmp.  $138^\circ$  (B. 24, 138). **Salicylsäurenitril**  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CN}$ , Schmp.  $98^\circ$ , aus Salicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid (B. 26, 2621; 27, R. 134).

**Substituirtte Salicylsäuren.** Von monosubstituirtten Salicylsäuren entstehen die 5-Abkömmlinge am leichtesten, daneben die 3-Abkömmlinge, demnach von disubstituirtten Salicylsäuren am leichtesten die 3,5-Abkömmlinge, bei denen die Substituenten in op-Stellung zum Phenolhydroxyl treten. 5-Chlor-, 5-Brom-, 5-Jod-, 5-Nitrosalicylsäure schmelzen bei  $172^\circ$ ,  $164^\circ$ ,  $196^\circ$  und  $228^\circ$ . 3-Chlor-, 3-Brom-, 3-Jod- und 3-Nitrosalicylsäure schmelzen bei  $178^\circ$ ,  $220^\circ$ ,  $193^\circ$  und  $125^\circ$ . 3,5-Dichlor-, 3,5-Dibrom-, 3,5-Dijod- und 3,5-Dinitrosalicylsäure, Schmp.  $214^\circ$ ,  $223^\circ$ ,  $220\text{--}230^\circ$  unter Zersetzung und  $173^\circ$ .

Ueber die Chloride der 3,5-Dichlor- und 3,5-Dinitrosalicylsäure siehe Salicylsäurechlorid.

**m-Oxybenzoësäure**  $\text{HO}[1]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $200^\circ$ , sublimirt unzersetzt. **p-Oxybenzoësäure**  $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$  schmilzt wasserfrei bei  $210^\circ$  unter theilweiser Zersetzung in  $\text{CO}_2$  und Phenol. Die beiden Säuren entstehen aus den entsprechenden Amido- und Halogenbenzoësäuren nach den Bildungsweisen 1) und 2) S. 213. Ueber die Bildung der p-Oxybenzoësäuren aus Phenol neben Salicylsäure nach den Bildungsweisen 7) und 8) s. S. 214. Die p-Oxybenzoësäure entsteht auch aus vielen Harzen beim

Schmelzen mit Kalihydrat. Ueber das Verhalten von m- und p-Oxybenzoësäure gegen  $\text{PCl}_5$  s. Salicylsäurechlorid S. 216. Ueber die Einwirkung von Chlor auf die drei Oxybenzoësäuren vgl. A. 261, 236.

**Anissäure**, p-Methoxybenzoësäure  $\text{CH}_3\text{O}[\text{C}_6\text{H}_4]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $185^\circ$ , Sdep.  $280^\circ$ , ist mit der Benzoësäure und der Salicylsäure eine der am längsten bekannten Säuren, sie ist isomer mit dem Salicylsäuremethylester und den anderen Monomethylverbindungen der Oxybenzoësäuren überhaupt, sowie mit den Kresotinsäuren und den Oxyphenylelessigsäuren. Von der Anissäure sind, da sie sehr leicht zugänglich ist, zahlreiche Umwandlungsproducte bekannt geworden. Sie entsteht durch Oxydation von *Anethol*, dem Hauptbestandtheil des Anisöls, und einigen anderen ätherischen Öle, die Anethol (s. d.) enthalten, mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäuregemisch.

**Geschichte** Die Anissäure wurde 1839 von Cahours durch Oxydation von Anisöl entdeckt (A. 41, 66). Kolbe betrachtete sie zuerst als Methoxylbenzoësäure, da sie bei der Destillation mit Aetzbaryt in  $\text{CO}_2$  und *Anisol* (S. 133) zerfällt. Saytzev fand 1863, dass die Anissäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine von der Salicylsäure verschiedene, mit ihr isomere Säure gab (A. 127, 129), in der man später die p-Oxybenzoësäure erkannte. Ladenburg lehrte 1867 die Anissäure durch Verseifen des Dimethylätheresters der p-Oxybenzoësäure darstellen (A. 141, 241).

**Oxytoluylsäuren oder Kresotinsäuren**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , die 10 theoretisch denkbaren sind bekannt (B. 16, 1966). Sie sind isomer mit den drei Oxyphenylelessigsäuren (S. 219), den drei Oxymethylbenzoësäuren oder Benzylalkoholcarbonsäuren und der Phenylglycolsäure oder Mandelsäure. Sie wurden von den Toluylsäuren ausgehend nach den Bildungsweisen 1) und 2) erhalten, von Oxyaldehyden nach Bildungsweise 5), von den Kresolen nach Bildungsweisen 7) und 8) (S. 213, 214).

Schmelzpunkt

3-, 4-, 5- und 6-Methylhomosalicylsäure bei  $163^\circ$ ,  $177^\circ$ ,  $151^\circ$  und  $168^\circ$ .

2-, 4-, 5- und 6-Methylhomo-m-oxybenzoës. „  $183^\circ$ ,  $206^\circ$ ,  $208^\circ$  und  $172^\circ$ .

2- und 3-Methylhomo-p-oxybenzoës. „  $177^\circ$  und  $172^\circ$ .

Diejenigen Isomeren, in denen sich das Hydroxyl zum Carboxyl in Orthostellung befindet, werden ähnlich der Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt, sind in kaltem Chloroform leicht löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Sie verhalten sich gegen  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$  ähnlich wie Salicylsäure. Die 3-Methyl-homosalicylsäure giebt ein dem Salicylid-Chloroform (S. 217) entsprechendes o-Homosalicylid- oder o-Kresotid-Chloroform (A. 273, 88). Die 5-Methylhomo-m-oxybenzoësäure wurde synthetisch aus Acetonoxalester (I, 471) mit Barytwasser erhalten (B. 22, 3271), giebt beim Nitriren die Nitrococcussäure oder 2,4,6-Trinitro-m-oxy-m-toluylsäure, Schmp.  $180^\circ$ , die durch Oxydation der *Carminsäure* (s. d.), des Farbstoffes der rohen Cochenille, entsteht (B. 26, 2648).

o- und p-Oxymesitylsäure  $\text{HO.C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $179^\circ$  und  $223^\circ$  (A. 206, 197).



**Di- und Trimethyloxybenzoësäuren** (B. 21, 884) und **Aethylmethyloxybenzoësäuren** (A. 195, 284) sind ebenfalls bekannt geworden. Durch Schmelzen von Carvacrol und Thymol (S. 132) mit Kali entstehen die entsprechenden Isopropyloxybenzoësäuren die **Thymo-** und die **Iso-oxyecuminsäure**, Schmp.  $142^{\circ}$  und  $94^{\circ}$  (B. 19, 3307).

An die alkylsubstituirten Oxybenzoësäuren schliessen sich die **Oxyphenylfettsäuren**; sie entstehen 1) aus den entsprechenden Amidophenylfettsäuren durch Diazotirung und Zerlegung der Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser; 2) aus den Oxybenzylcyaniden durch Verseifung. Die o-Oxy-säuren, bei denen sich die Phenolhydroxylgruppe in  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Stellung zur Carboxylgruppe befindet, sind im Gegensatz zu den entsprechenden o-Amidofettsäuren (S. 206) existenzfähig, aber sie spalten beim Erhitzen Wasser ab und bilden  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactone (I, 328, 340, 341).

**Oxyphenylelessigsäuren**  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  sind isomer mit den 10 Oxytoluylsäuren (s. d.), den 3 Oxymethylbenzoësäuren und den Mandelsäuren. Die o-Oxyphenylelessigsäure, die zu dem Oxindol (S. 206) und dem Isatin (s. d.) in naher Beziehung steht, entsteht auch aus der o-Oxymandelsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Beim Erhitzen geht sie in ihr Lacton (s. u.) über. Die p-Oxyphenylelessigsäure findet sich im Harn und entsteht auch bei der Spaltung der Eiweisskörper (I, 560), sowie des im weissen Senfsamen vorkommenden *Sinalbins* (B. 22, 2137).

o-, m-, p-Oxyphenylelessigsäure schmelzen bei  $137^{\circ}$ ,  $129^{\circ}$  und  $148^{\circ}$ .

m- und p-Oxyphenylacetonitril Schmp.  $52^{\circ}$  und  $69^{\circ}$  (B. 22, 2139).

**Oxyphenylpropionsäuren.** Von den sechs theoretisch möglichen sind vier bekannt:

**Phloretinsäure**, p-Oxyhydratropasäure  $\text{HO} \cdot [4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $129^{\circ}$ , entsteht neben Phloroglucin durch Spaltung von *Phloretin*, dem Phloroglucinester der Phloretinsäure, mit Kalilauge. Synthetisch ist sie aus p-Amidohydrozimmtsäure (S. 206) erhalten worden. Eisenchlorid färbt ihre Lösung grün. Mit Baryt erhitzt giebt sie Aethylphenol, mit KOH verschmolzen p-Oxybenzoësäure.

**Phloretin**, Monophloretinsäurephloroglucinester  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OCO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , Schmp.  $254^{\circ}$  (B. 27, 1631, 2686) s. *Phlorizin*.

**Hydrocumarsäuren** oder  **$\beta$ -Oxyphenylpropionsäuren**  $\text{HO.C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  entstehen aus den entsprechenden Cumarsäuren, den Oxyzimmt-säuren oder  $\beta$ -Oxyphenylacrylsäuren durch Reduction mit Natriumamalgam.

**o-Hydrocumarsäure** oder **Melitotsäure**, Schmp.  $81^{\circ}$ , findet sich in freiem Zustand und verbunden mit Cumarin, dem o-Oxyzimmtsäurelacton, aus dem sie auch durch Reduction erhalten werden kann, im Steinklee, *Melilotus officinalis*. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid bläulich gefärbt. Beim Erhitzen geht sie in ihr Lacton, das Hydrocumarin, über. Mit Kalihydrat geschmolzen ergiebt sie Salicylsäure.

m- und p-Hydrocumarsäure schmelzen bei  $111^{\circ}$  und  $128^{\circ}$ . Die p-Hydrocumarsäure entsteht auch durch Fäulniss von Tyrosin.

$\gamma$ - und  $\delta$ -Lactone der o-Oxyphenylfettsäuren entstehen durch Destillation dieser Säuren, sie entsprechen den S. 206 beschriebenen  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactamen.



o-Oxyphenyllessigsäurelacton  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} 1 \\ [2] \end{smallmatrix}\right\} \begin{smallmatrix} CH_2CO \\ O \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $49^0$ , Sdep.  $236^0$  (B. 17, 975).

Hydrocumarin,  $\beta$ -o-Oxyphenylpropionsäurelacton  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} [1] \\ [2] \end{smallmatrix}\right\} \begin{smallmatrix} CH_2CH_2CO \\ O \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $25^0$ , Sdep.  $272^0$ , geht beim Kochen mit Wasser in die Säure über durch deren Destillation es entsteht.

**4b. Dioxymonocarbonsäuren** entstehen nach denselben Bildungsweisen wie die aromatischen Monooxycarbonsäuren. Die Carboxylgruppe lässt sich noch leichter in die Dioxybenzole als in die Monooxybenzole einführen, schon durch Erhitzen mit einer Lösung von Ammonium- oder Kaliumcarbonat auf  $100^0$  oder  $130^0$  (B. 18, 3202; 19, 2318). Beim Erhitzen zerfallen die Dioxybenzoësäuren in  $CO_2$  und Dioxybenzole.

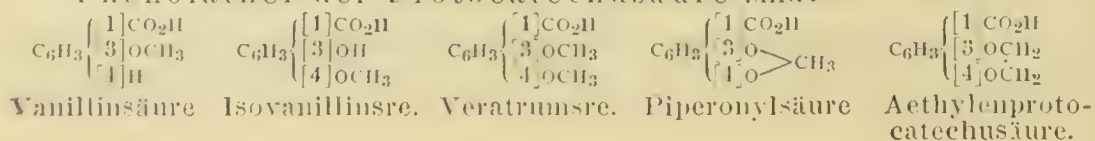
**Dioxybenzoësäuren.** Die sechs denkbaren Isomeren sind bekannt. Die wichtigste Dioxybenzoësäure ist die

**Protocatechusäure**, 3,4-Dioxybenzoësäure  $(HO)_2[3,4]C_6H_3[1]CO_2H + H_2O$  schmilzt wasserfrei bei  $199^0$  und zersetzt sich in Brenzcatechin und Kohlensäure. Sie findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum*. Sie ist aus vielen Triderivaten des Benzols, die zu einer Seitenkette in 3,4-Stellung substituierende Gruppen enthalten, durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt worden, z. B. aus den betreffenden Brom- und Jod-p-oxybenzoësäuren, p- und m-Kresolsulfosäuren, Sulfo-p- und Sulfo-m-oxybenzoësäuren, aus Eugenol, Piperinsäure (vgl. auch Piperonylsäure S. 221) u. a. m. Auch aus verschiedenen Harzen, wie Benzoë, Asa foetida, Myrrha und besonders aus Kino entsteht sie beim Schmelzen mit Kalihydrat oder Aetznatron; aus dem letzteren Harz kann sie so leicht in grösserer Menge gewonnen werden (A. 177, 188). Vgl. w. u. Phloroglucinäther der Protocatechusäure.

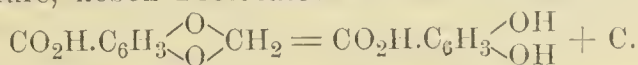
Sie bildet sich auch durch Einwirkung von Brom auf eine wässrige Chinasäurelösung. Erhitzt man Brenzcatechin mit Ammoniumcarbonatlösung auf  $140^0$ , so entstehen die beiden möglichen Brenzcatechinmonocarbonsäuren.

Eisenchlorid färbt die Lösung grün; nach Zusatz sehr verdünnter Sodalösung wird sie blau, später roth (ähnlich reagiren alle Derivate mit dem Protocatechusäurerest  $(OH)_2C_6H_3.C$ , B. 14, 958). Eisenoxydulsalze färben ihre Salzlösungen violett. Sie reducirt ammoniakalische Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung. Beim Kochen mit wässriger Arsensäure entsteht Diprotocatechusäure  $C_{14}H_{10}O_7$ , eine Gerbsäure, die der gewöhnlichen Gerbsäure sehr ähnlich ist, aber durch Eisenoxyd grün gefärbt wird. Mit p-Oxybenzoësäure bildet sie in aequimolekularen Verhältnissen eine Verbindung (A. 134, 276; 280, 18).

Phenoläther der Protocatechusäure sind:



Diese Alkyl- und Alkylenäthersäuren entstehen aus Protocatechusäure durch Behandlung mit  $\text{CH}_3\text{J}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ ,  $\text{CH}_2\text{J}_2$  und  $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}_2\text{Br}$  und Kalilauge, sowie durch Oxydation der entsprechenden Aether des Protocatechualdehydes. Man gewinnt aus ihnen durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $150^\circ$  die Protocatechusäure zurück, wobei die Dimethyläthersäure zunächst die beiden Monomethyläthersäuren giebt, der Methylenäther aber, die Piperonylsäure, neben Protocatechusäure Kohlenstoff abscheidet:



Beim Erhitzen mit Kalk oder Baryt zerfallen die Alkyläthersäuren in  $\text{CO}_2$  und die Alkylbrenzcatechinäther.

**Vanillinsäure**, *m-Methyl-protocatechusäure*, Schmp.  $211^\circ$ , sublimirt. Sie entsteht auch durch energische Oxydation ihres Aldehydes Vanillin (S. 212), also auch von Coniferin, ferner durch Spaltung der Acetvanillinsäure, Schmp.  $142^\circ$ , dem Oxydationsproduct von Aceteugenol, Acetferulasäure und Acethomovanillinsäure mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Nitril, Schmp.  $87^\circ$  (B. 24, 3654).

**Isovanillinsäure**, *p-Methyl-protocatechusäure*, Schmp.  $250^\circ$ , wurde zuerst aus der Hemipinsäure (S. 235), oder 4,5-Dimethyloxy-o-phthalsäure durch Erhitzen mit Salzsäure erhalten.

**Veratronsäure**, 3,4-Dimethyloxybenzoësäure, Schmp.  $179^\circ$ , kommt zugleich mit dem Alkaloid *Veratrin* in dem Sabadillsamen von *Veratrum Sabadilla* vor.

**Diaethylprotocatechusäure**, Schmp.  $149^\circ$ .

**Piperonylsäure**, *Methylenprotocatechusäure*, Schmp.  $228^\circ$ , ist auch durch Oxydation der aus dem Safrol zunächst entstehenden  $\alpha$ -Homopiperonylsäure erhalten worden, sowie aus Piperonal und Protocatechusäure (s. d.). Zerfall beim Erhitzen mit Salzsäure (s. o.). Nitril, Schmp.  $95^\circ$  (B. 24, 3656).

**Aethylenprotocatechusäure**, Schmp.  $133^\circ$ .

Phloroglucinäther der Protocatechusäure sind vielleicht einige Pflanzenstoffe, die mit Kalihydrat verschmolzen in Phloroglucin (S. 153) und Protocatechusäure zerfallen: **Luteolin**  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_5 + 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?), gelbe Krystalle, kommt im *Wau* vor, der aus *Reseda luteola* bereitet wird und sich mit Eisenchlorid grün färbt; ferner die zu den Gerbstoffen gerechneten Pflanzenstoffe: **Catechin**  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8$  (?), aus Catechu, und **Maclurin** oder **Moringagerbsäure**  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$ , aus Gelbholz, *Morus tinctoria*.

**Brenzcatechin-o-carbonsäure**, 2,3-Dioxybenzoësäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt wasserfrei bei  $199^\circ$ , zerfällt leicht in  $\text{CO}_2$  und Brenzcatechin, aus dem sie neben Protocatechusäure mit Ammoniumcarbonat entsteht (A. 220, 116). Auch aus 3-Jodsäleylsäure durch Schmelzen mit Kali.

**Resorcinmonocarbonsäuren**. Von den dreien entsteht die sym. Dioxybenzoësäure aus sym. Disulfobenzoësäure (S. 208) mit Kali, die beiden anderen aus Resorcin mit Ammoniumdicarbonat- oder Kaliumdicarbonatlösung (B 18, 1985; 13, 2379).

Die  $\alpha$ -Verbindung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt, die  $\beta$ -Verbindung dunkelroth, die  $\gamma$ -Verbindung blauviolett.

$\alpha$ -Resorecylsäure, 3,5-Dioxybenzoësäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H} + 11\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  schmilzt bei  $233^\circ$ . Sie bildet mit Schwefelsäure erhitzt: *Anthrachryson* (s. d.).

$\beta$ -Resorecylsäure, 2,4-Dioxybenzoësäure  $+ 3\text{H}_2\text{O}$  schmilzt wasserfrei



bei 213°. Mit Chlor in Eisessig behandelt geht sie in Hexachlor-m-diketato-R-hexen über (B. 25, 2687). Nitril, Schmp. 175°.  $\gamma$ -Resorecylsäure, 2,6-Dioxybenzoësäure schmilzt unter Spaltung in CO<sub>2</sub> und Resorcin bei 148–167°.

**Gentisinsäure, Hydrochinoncarbonsäure, 2,5-Dioxybenzoësäure**, Schmp. 200°, zerfällt bei 215° in CO<sub>2</sub> und Hydrochinon. Sie ist zuerst aus *Gentisin* (s. d.), einem Xanthonderivat, durch Schmelzen mit Kali neben Phloroglucin erhalten worden. Sie entsteht auch aus Hydrochinon, aus Gentisinaldehyd (S. 212) (B. 14, 1988) und aus 5-Brom-, 5-Jod-, 5-Amidosalicylsäure. Durch Eisenchlorid wird sie tiefblau gefärbt und in CO<sub>2</sub> und Chinon zerlegt (B. 18, 3499).

**Dioxytoluylsäuren** (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>H sind mit den Dioxyphenylessigsäuren isomer. Von den bekannten Dioxytoluylsäuren ist die Orsellinsäure zu erwähnen:

**Orsellinsäure, 2,6-Dioxy-p-toluylsäure** schmilzt bei 176° unter Zerfall in CO<sub>2</sub> und Orcin (S. 149). Sie entsteht aus der Orsellinsäure (s. u.) durch Kochen mit Wasser und aus Erythrin mit Barytwasser. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt.

**Orsellinsäure, Diorsellinsäure** oder *Lecanorsäure* C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, Schmp. 153°, ein ätherartiges Anhydrid der Orsellinsäure (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>).CO.OC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>H (?), findet sich in verschiedenen Flechten der Gattungen *Roccella* und *Lecanora*. Sie geht durch Kochen mit Wasser in Orsellinsäure über.

**Erythrin** oder *Erythrinsäure* C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> + 1½H<sub>2</sub>O ist Diorsellinsäureerythritester. Es findet sich in der Flechte *Roccella fuciformis*, welche zur Orseillefabrication dient, und wird daraus mit Kalkmilch ausgezogen. Durch Ammoniak wird es an der Luft roth gefärbt. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Orsellinsäure und **Pikroerythrin** C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O, das sich beim Kochen mit Barytwasser in Erythrit (I, 500), CO<sub>2</sub> und Orcin (S. 149) spaltet:

Erythrin C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub> + H<sub>2</sub>O = (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)CO<sub>2</sub>H + C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> Pikroerithrin

C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O = (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>CH<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>4</sub> Erythrit.

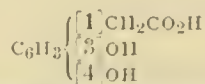
**Evernsinsäure** C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> = (HO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H (?), Schmp. 157° entsteht neben Orsellinsäure aus der in der Flechte *Evernia prunastris* vorkommenden Evernsäure beim Kochen mit Baryt. Sie wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

**Dioxydurylsäure, Pseudocumolhydrochinoncarbonsäure** (HO)<sub>2</sub>[2,5]C<sub>6</sub>[3,4,6](CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H schmilzt rasch erhitzt bei 210°, entsteht durch Reduction aus:

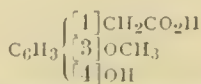
**Durylsäurechinon, Pseudocumolchinoncarbonsäure** O<sub>2</sub>[2,5]C<sub>6</sub>[3,4,6](CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H. Sie zersetzt sich bei 130° und wird aus Diamidodurylsäure durch Eisenchlorid in salzsaurer Lösung erhalten (A. 237, 11).

**Dioxyphenylfettsäuren.** Zu diesen gehören einige Dioxyphenylessigsäuren und Dioxyphenylpropionsäuren.

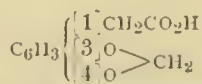
$\alpha$ -Homoprotocatechinsäure und ihre Aethersäuren haben dieselbe Stellung der substituierenden Gruppen, wie die Protocatechusäure und deren Aethersäuren:



$\alpha$ -Homoprotocatechusäure,  
Schmp. 127°



$\alpha$ -Homovanillinsäure,  
Schmp. 142°



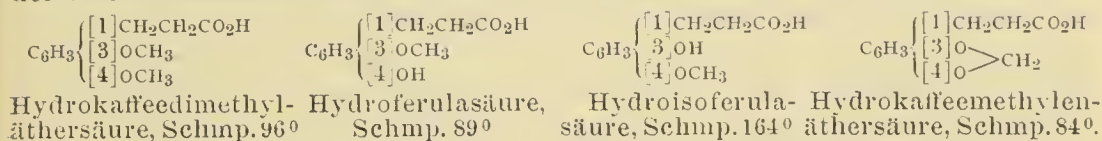
$\alpha$ -Homopiperonylsäure,  
Schmp. 127°



Die Acet- $\alpha$ -homovanillinsäure und die  $\alpha$ -Homopiperonylsäure entstehen bei gemässiger Oxydation von Acetegenol (s. d.) und Safrol (s. d.) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Aus der bei  $140^\circ$  schmelzenden Acet- $\alpha$ -homovanillinsäure wird durch Natronlauge die  $\alpha$ -Homovanillinsäure und daraus mit Salzsäure bei  $180^\circ$  die  $\alpha$ -Homoprotocatechusäure erhalten (B. 10, 207; 24, 2882).

Sym. Dioxypheylesigsäure  $(\text{HO})_2[3,5]\text{C}_6\text{H}_3[1]\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . Schmp.  $54^\circ$ , entsteht durch Alkalien aus Dioxypheylesigdicarbonsäureester  $(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_6\text{H}[3,5](\text{OH})_2[1]\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $98^\circ$ , dem Condensationsproduct von Acetondicarbonsäureester mit Natrium. Beim Erhitzen ihres Silbersalzes bildet sich Orcin.

Hydrokaffeesäure oder  $\beta$ -3,4-Dioxyphenylpropionsäure entspricht, wie die  $\alpha$ -Homoprotocatechusäure, in der Stellung der substituierenden Gruppen der Protocatechusäure:



Die Hydrokaffeesäure selbst und ihre Aethersäuren entstehen aus der entsprechenden [3,4]-Dioxyzimmtsäure oder Kaffeesäure und ihren Derivaten der Ferula- und Isoferulasäure durch Reduction mit Natriumamalgam (B. 11, 650; 13, 758), die Methylenäthersäure auch durch Oxydation der  $\beta$ -Hydropiperinsäure (s. d.) (B. 20, 421). Die Hydrokaffeesäure färbt sich mit Eisenchlorid wie die Protocatechusäure (S. 220).

Hydroumbellsäure,  $\beta$ -2,4-Dioxyphenylpropionsäure  $(\text{HO})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  zersetzt sich bei  $110^\circ$ . Sie entsteht aus Umbelliferon, dem  $\delta$ -Lacton der [2,4]-Dioxyzimmtsäure mit Natriumamalgam; sie wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

4c. Trioxybenzoësäuren  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Von den sechs theoretisch möglichen Isomeren sind drei bekannt. Die wichtigste ist die

Gallussäure  $(\text{HO})_3[3,4,5]\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ . Sie schmilzt und zersetzt sich gegen  $220^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Pyrogallol. Sie findet sich in freiem Zustand im Thee, in *Divi-divi*, den Früchten von *Caesalpinia coriaria*, in der Granatwurzeln und vielen anderen Pflanzen. Man gewinnt sie aus der gewöhnlichen Gerbsäure, dem Tannin, durch Kochen mit verdünnten Säuren. Künstlich entsteht sie aus der Brom-s-m-dioxybenzoësäure und Bromprotocatechusäure beim Schmelzen mit Kali.

Die Gallussäure krystallisirt in seideglänzenden Nadeln. Sie löst sich schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Aether. Sie schmeckt schwach säuerlich zusammenziehend. Sie reducirt Gold- und Silbersalze, worauf ihre Anwendung in der Photographie beruht. Eisenchlorid fällt aus ihrer Lösung einen blauschwarzen Niederschlag. Die Alkalisalze absorbiren Sauerstoff aus der Luft und färben sich braun.

Beim Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure geht sie in Rufigallussäure (s. d.), ein Anthracenderivat, über. Durch Oxydation mit Arsensäure oder Jod entsteht Ellagsäure (s. d.), wahrscheinlich ein Fluorenderivat. In alkalischer Lösung wird die Gallussäure in Galloflavin

(s. d.), einen gelben Farbstoff der Xanthongruppe, übergeführt. Mit Salzsäure und Kaliumchlorat wird sie aufgespalten zu Isotrichlorglycerinsäure oder Trichlorbrenztraubensäure (I, 364; II, 28).

Basisch gallussaures Wismuth  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{Bi}(\text{OH})_2$  findet unter dem Namen *Dermatol* als geruchloses Trockenantisepticum Verwendung.

Gallussäureäthylester  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $141^\circ$ , wasserfrei. Trimethyl- und Triäthylgallusäthersäure  $(\text{R}'\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $168^\circ$  und  $112^\circ$ . Methylenmethylgallusäthersäure, Myristicinsäure  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$  schmilzt wasserfrei bei  $130-135^\circ$  (B. 24, 3821). Triäcetyl-gallussäure schmilzt bei  $170^\circ$  unter Zersetzung. Gallussäureanilid, *Gallanol*, hat als Arzneimittel Verwendung gefunden, ebenso Dibromgallussäure, *Gallobromol*, Schmp.  $140^\circ$ .

Pyrogallolcarbonsäure  $(\text{HO})_3[2,3,4]\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H} + \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$  entsteht aus Pyrogallol (S. 152) durch Kochen mit Kaliumbicarbonat (B. 18, 3205). Sie zersetzt sich bei  $195-200^\circ$  und sublimiert im Kohlensäurestrom unzersetzt. Durch Eisenchlorid wird sie violett gefärbt. Triäthyläthersäure  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $105^\circ$ , entsteht durch Oxydation von Triäthyl-daplmecinsäure (s. d.).

Phloroglucincarbonsäure  $(\text{HO})_3[2,4,6]\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  zerfällt schon gegen  $100^\circ$  in  $\text{CO}_2$  und Phloroglucin (S. 153), aus dem sie durch Kochen mit Kaliumcarbonatlösung entsteht (B. 18, 1323).

Triäthoxyhydrochinonäthersäure  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3[2,4,6]\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $134^\circ$ , aus  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Aesculetintriäthyläthersäure mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (B. 16, 2113).

Asaronsäure und Syringasäure (S. 213) sind Methyläthersäuren, die sich von Trioxybenzoësauren ableiten.

Iridiusäure,  $\alpha$ -Homodimethylgallusäthersäure  $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{HO})[3,4,5]\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $118^\circ$ , entsteht aus Irgenin durch Spaltung mit Barythydrat neben Ameisensäure und Iretol (B. 26, 2015).

**Anhang: Gerbsäuren.** Unter Gerbstoffen oder Gerbsäuren versteht man im Pflanzenreiche sehr verbreitete Substanzen, welche in Wasser löslich, herb zusammenziehend schmecken, durch Eisenoxydulsalze dunkelblau oder grün gefärbt werden, daher zur Tintebereitung dienen, Leimlösung fällen und mit thierischen Häuten eine Verbindung unter Bildung von Leder eingehen. Durch Bleiacetat werden sie aus der wässerigen Lösung gefällt.

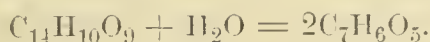
Einige dieser Gerbsäuren scheinen Glycoside der Gallussäure, d. h. ätherartige Verbindungen derselben mit Zuckerarten zu sein. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfallen sie in Gallussäure und Traubenzucker. Andere enthalten anstatt Traubenzucker Phloroglucin (S. 153). Dagegen scheint die gewöhnliche Gerbsäure, das Tannin, wenigstens in ganz reinem Zustande, kein Glycosid, sondern Digallussäure zu sein.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat bilden die Gerbsäuren meist Protocatechusäure und Phloroglucin.

Gallusgerbsäure, Tannin, Digallussäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9 + 2\text{H}_2\text{O}$  findet sich in grosser Menge, gegen 50 pet., in den Galläpfeln, pathologischen Concretionen auf Eichenarten, *Quercus infectoria*, entstanden durch den Stich von Insekten; ferner im Sumach, *Rhus coriaria*,



im Thee und in anderen Pflanzen. Künstlich entsteht sie aus Gallussäure durch Oxydation mit Silbernitrat, durch Erhitzen mit  $\text{POCl}_3$  auf  $130^\circ$  oder durch Kochen mit Arsensäure. Umgekehrt geht sie durch Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wieder in Gallussäure über:



Es ist daher das reine Tannin als eine Digallussäure zu betrachten (B. 17, 1478).

Am leichtesten gewinnt man das Tannin aus den Galläpfeln. Fein zertheilte Galläpfel werden mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ausgezogen. Die Lösung trennt sich in zwei Schichten, von denen die untere, wässrige, hauptsächlich Tannin enthält. Durch Verdunsten derselben erhält man das Tannin.

Die reine Gallusgerbsäure ist eine farblose, glänzende, amorphe Masse, welche in Wasser leicht löslich ist, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Aether. Aus der wässrigen Lösung wird sie durch viele Salze, wie Kochsalz, gefällt und kann derselben auch durch Schütteln mit Essigsäureester entzogen werden. Die Lösung reagirt sauer und wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Durch thierische Häute wird sie der Lösung vollständig entzogen; durch Leimlösung wird sie gefällt. Es beruhen hierauf Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Tannins.

Pentaacetyl-verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_5(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_5\text{O}_9$  zersetzt sich bei  $210^\circ$ , unter Bildung von Pyrogallol (S. 152).

Ueber Gallylgallussäure  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$ , eine Ketongerbsäure, die ein Oxim und Phenylhydrazon bildet, s. B. 22, R. 754; 23, R. 24.

Verschiedene andere in den Pflanzen vorkommende Gerbsäuren sind nur wenig untersucht; es seien erwähnt:

Kinogerbsäure bildet den Hauptbestandtheil des Kino, des ausgetrockneten Saftes von *Pterocarpus erinaceus* und *Coccoloba uvifera*. Ihre Lösung wird durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Schmelzen mit Kali bildet sie Phloroglucin.

Catechugerbsäure findet sich im Catechu, dem Extracte von *Mimosa Catechu*. Wird durch Eisenoxydsalze schmutzig grün gefärbt (vgl. S. 220). Zugleich mit ihr ist im Catechu auch Catechin oder Catechinsäure  $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_9$  enthalten, welches mit  $5\text{H}_2\text{O}$  in glänzenden Nadeln krystallisirt.

Moringagerbsäure, Maclurin  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$  findet sich im Gelbholz, *Morus tinctoria*, welchem sie, zugleich mit Morin, durch heisses Wasser entzogen wird. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Morin aus; aus der concentrirten Lösung wird durch Salzsäure das Maclurin (S. 221) als gelbes krystallinisches Pulver gefällt, das sich in heissem Wasser und Alkohol löst. Eisenoxydsalze färben die Lösung schwarzgrün. Mit Kalihydrat geschmolzen zerfällt es in Protocatechusäure und Phloroglucin. Das Morin  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$  (s. o.) zerfällt in Phloroglucin und Resorcin; mit Salpetersäure oxydirt, bildet es  $\beta$ -Resorecylsäure.

Kaffeeegerbsäure  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_{16}$  findet sich in den Kaffeebohnen und im Paragnaythee. Ihre Lösung wird durch Leim nicht gefällt; durch



Eisenchlorid wird sie grün gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt sie in Kaffeesäure (s. d.) und Zucker. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure (S. 220).

Eichengerbsäure findet sich in der Eichenrinde, neben *Gallussäure*, *Ellagsäure* (S. 223), *Quercit* (s. d.) und bildet ein in kaltem Wasser schwer, in Essigester leichter lösliches röthliches Pulver von der Formel  $C_{19}H_{16}O_{10}$ . Durch Eisenchlorid wird die Lösung dunkelblau gefärbt. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird sie in sog. Eichenroth oder Eichenphlobaphen  $C_{38}H_{26}O_{17}$  (?) verwandelt.

Chinagerbsäure findet sich, mit den Chinaalkaloïden verbunden, in der Chinarinde. Sie gleicht der gew. Gallusgerbsäure, wird aber durch Eisenoxydsalze grün gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in Zucker und Chinarothe, eine amorphe braune Substanz, die mit Kalihydrat geschmolzen in Protocatechusäure und Essigsäure zerfällt.

## 2. Mehrwerthige aromatische Alkohole, bei denen an einer Seitenkette nur je ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.

### 1. Zwei- und dreiwertige aromatische Alkohole.

**Xylylenalkohole**  $C_6H_4(CH_2OH)_2$  werden aus den isomeren Xylylenchloriden und Xylylenbromiden durch Kochen mit Sodalösung erhalten; die o-Verbindung, der *Phthalylalkohol*, auch aus *Phthalylchlorid* durch Reduction in Eisessig mit einem Ueberschuss von Natriumamalgam (B. 12, 646).

1,2-Phthalylalkohol	Schmp. 62°;	Dichlorid	Schmp. 55°;	Dibromid	Schmp. 95°.
1,3-Xylylenalkohol	„ 46°;	Dichlorid	„ 34°;	Dibromid	„ 77°.
1,4-Xylylenalkohol	„ 112°;	Dichlorid	„ 100°;	Dibromid	„ 143°.

Die Unterschiede der Schmp. von o- und p-Reihe betragen 45—50°, von der m- und p-Reihe 66°. Die drei Chloride sind auch durch Erhitzen der Xylole mit  $PCl_5$  auf 150° erhalten worden (B. 19, R. 24), die Bromide durch Brom auf siedende Xylole (B. 18, 1281) oder auf Xylole im Sonnenlicht (B. 18, 1278). Tetrachlorxylylenoxyd  $C_6Cl_4(CH_2)_2O$ , Schmp. 218° (A. 238, 331). o-Xylylensulfid  $C_6H_4(CH_2)_2S$  (B. 17, 1824).

o-Xylylendiamin  $C_6H_4[1,2](CH_2NH_2)_2$ , flüssig, entsteht aus o-Xylylenbromid mittelst Phthalimidkalium (B. 21, 578), sowie durch Reduction von Phthalazin (S. 227). Durch Erhitzen seines Chlorhydrates liefert es:

o-Xylylenimin, *Dihydroisoindol*  $C_6H_4(CH_2)_2NH$ , Sdep. 213°, das auch durch Reduction von Chlorphthalazin (s. d.) entsteht (B. 26, 2212).

Pseudocumenylglycol  $CH_3[1]C_6H_3[2,4](CH_2OH)_2$ , Schmp. 77° (B. 19, 867).

Mesitylenglycol  $CH_3[1]C_6H_3[3,5](CH_2OH)_2$ , Sdep. 190° (20 mm).

$\omega_2$ -Diamidomesitylen  $CH_3C_6H_3(CH_2NH_2)_2$ , Sdep. 268° (B. 25, 3017).

Mesitylenglycerin, *Mesicerin*  $C_6H_3[1,3,5](CH_2OH)_3$ , dicke Flüssigkeit (B. 16, 2509).

p-Di-o-oxaethylbenzol  $C_6H_4[CH(OH)CH_3]_2$ , flüssig, aus p-Diacetylbenzol (B. 27, 2527).

Der Natur der Sache nach leiten sich von den zweiwerthigen aromatischen Alkoholen mit den Hydroxylen an zwei Seitenketten neun Klassen von Oxydationsproducten ab, wie von den aliphatischen Glycolen (I, 286).

**2. Aldehydalkohole.** Hier wäre das Reductionsproduct des Phthalids, das syrupöse, in Wasser lösliche **Hydrophthalid**  $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} [1]CH_2 \\ [2]CH \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \searrow O \\ \nearrow OH \end{smallmatrix} \right.$ , und des Dimethylphthalids, das bei  $89^0$  schmelzende **Dimethylhydrophthalid**  $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} [1]CH \\ [2]C(CH_3)_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \searrow OH \\ \nearrow O \end{smallmatrix} \right.$  zu nennen (A. 248, 61).

### 3. Aromatische Dialdehyde.

Phthalsäurealdehyde  $C_6H_4(CHO)_2$ . Diese den drei Phthalsäuren entsprechenden Aldehyde entstehen aus Xylylentetrachloriden, wie der Benzaldehyd aus Benzalchlorid (S. 174), schon beim Erhitzen mit Wasser. Das o-Xylylentetrachlorid oder besser o-Xylylentetrabromid giebt mit Hydrazin: **Phthalazin**  $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CH:N \\ CH:N \end{smallmatrix} \right.$  (B. 28, 1830).

o-Phthalaldehyd Schmp.  $52^0$ ; Dioxim Schmp.  $245^0$  (B. 20, 509).

Isophthalaldehyd „  $89^0$ ; Dioxim „  $180^0$  (B. 20, 2005).

Terephthalaldehyd „  $114^0$ ; Dioxim „  $200^0$  (B. 16, 2995).

Die den Aldehyden entsprechenden o-, m-, p-Xylylentetrachlorid  $C_6H_4(CHCl_2)_2$  wurden durch Erhitzen der drei Xylole mit  $PCl_5$  auf  $150-190^0$  erhalten: o-Verb. Schmp.  $89^0$ , Sdep.  $273^0$ ; m-Verb. Sdep.  $273^0$ ; p-Verb. Schmp.  $93^0$ . ω-Tetrabrom-o-xytol, Schmp.  $116^0$  (B. 28, 1830).

Oxydialdehyde entstehen bei der Reimer'schen Reaction (S. 210) neben Oxymonaldehyden und aus diesen.

Thymoldialdehyd  $HO.C_6H(CH_3)(C_3H_7)(CHO)_2$ , Schmp.  $79^0$  (B. 16, 2104).

Resorcendialdehyd  $(HO)_2C_6H_2(CHO)_2$ , Schmp.  $127^0$  (B. 10, 2212).

α- u. β-Oreendialdehyd  $(HO)_2C_6H(CH_3)(CHO)_2$ , Schmp.  $118^0$  und  $168^0$  (B. 12, 1003).

α- u. β-Oxyisophthalaldehyd  $(HO)[4]C_6H_3(CHO)_2$  und  $(HO)[2]C_6H_3(CHO)_2$ , Schmp.  $108^0$  und  $88^0$  (B. 15, 2022).

**4. Di- und Triketone.** p-Diacetylbenzol  $C_6H_4[1,4](COCH_3)_2$ , Schmp.  $114^0$ , aus Terephthalaldimalonsäureester mit verdünnter  $SO_4H_2$  (s. p-Di-oxaethylbenzol S. 226) (B. 27, 2527). Diaethylterephthalyl  $C_6H_4(COC_2H_5)_2$  (B. 19, 1850). Triacetylbenzol  $C_6H_3[1,3,5](CO.CH_3)_3$ , Schmp.  $163^0$ , aus Formylaceton (I, 313; II, 25).

### 5. Alkoholcarbonsäuren.

**Oxymethylbenzoësäuren, Carbinolbenzoësäuren.** Die drei der Theorie nach denkbaren Isomeren sind dargestellt, sie sind isomer mit der Mandelsäure und den Oxytoluylsäuren. Die o-Oxymethylbenzoësäure geht leicht in das entsprechende γ-Lacton, das sog. Phthalid, über. Das Phthalid und das Mekonin sind die ersten Lactone, mit denen die organische Chemie bereichert wurde.

**o-Oxymethylbenzoësäure, Benzylalkohol-o-carbonsäure**  $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} [1]CO_2H \\ [2]CH_2OH \end{smallmatrix} \right.$  schmilzt bei  $120^0$  unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Phthalid, aus dem sie durch Auflösen in Alkalilauge und Fällen mit Mineralsäuren erhalten wird.

**Phthalid, o-Oxymethylbenzoësäurelacton**  $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} [1]CO \\ [2]CH_2 \end{smallmatrix} \searrow O \right.$ , Schmp.  $83^0$ , Sdep.  $290^0$ . Das Phthalid ist zuerst aus der o-Phthalsäure erhalten worden. Es entsteht 1) aus o-Oxymethylbenzoësäure schon



beim Stehen mit Wasser (B. **25**, 524) und beim Erhitzen, 2) aus Phtalidchlorid durch Reduction mit Zink und Salzsäure (B. **10**, 1445), 3) aus Phtalsäureanhydrid durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessig (B. **17**, 2178), 4) aus o-Toluylsäure mit Brom bei 130—140°, 5) aus sym. Nylendichlorid (S. 226) beim Kochen mit Bleinitratlösung. Man stellt es dar 6) durch Zerlegung des aus Phtalimid gewonnenen Nitrosophtalimidins (s. u.) mit Kalilauge (A. **247**, 291) oder 7) aus o-Cyanbenzylchlorid in Eisessig mit HCl bei 100° (B. **25**, 3021).

Von Kaliumpermanganat wird es zu Phtalsäure oxydirt, durch Natriumamalgam zu Hydrophthalid (S. 226) und durch Jodwasserstoffsäure zu Toluylsäure reducirt. Siehe auch Phtalaldehydsäure (S. 230), Phtalsäure und o-Cyan-o-toluylsäure S. 238.

Phenylhydrazin addirt sich an Phtalid:  $C_{14}H_{14}N_2O_2$  (B. **26**, 1273).

Von der o-Oxymethylbenzoësäure leiten sich zahlreiche Derivate ab, die theilweise wie die Säure selbst in heterocyclische Verbindungen übergehen können.

o-Chlormethylbenzoësäure  $Cl.CH_2[2]C_6H_4CO_2H$ . Die freie Säure ist nicht bekannt. Ihr Aethylester entsteht aus ihrem Chlorid mit absolutem Alkohol. Er siedet bei 141° (12 mm) und auch unzersetzt bei 245° (760 mm).

o-Chlormethylbenzoylchlorid, Phtalidchlorid  $ClCH_2[2]C_6H_4COCl$ , Sdep. 135° (12 mm) entsteht aus Phtalid mit  $PCl_5$  bei 55—60°.

o-Chlormethylbenzamid  $ClCH_2[2]C_6H_4CONH_2$  schmilzt bei 140° unter Zersetzung (s. Pseudophtalimidin w. u.). Es entsteht beim Einleiten von trockenem  $NH_3$  in eine ätherische Phtalidchloridlösung und aus seinem Nitril mit conc. Schwefelsäure. o-Chlormethylbenzanilid  $Cl.CH_2[2]C_6H_4CONHC_6H_5$ , Schmp. 115°.

o-Chlormethylbenzonitril, o-Cyanbenzylchlorid  $Cl.CH_2[2]C_6H_4CN$ , Schmp. 252°, entsteht beim Einleiten von Chlor in siedendes o-Tolunitril (S. 193) (B. **20**, 2222). Der entsprechende o-Cyanbenzylalkohol ist nur in Form von Aethern bekannt (B. **25**, 3018).

Phtalimidin  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]^{CO} \\ [2]_{CH_2} \end{smallmatrix}\right\} > NH$ , Schmp. 150°, Sdep. 337°, entsteht aus Phtalid beim Erhitzen im Ammoniakstrom, aus Phalimid durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (A. **247**, 291), aus o-Cyanbenzylamin mit salpetriger Säure und aus Phtalidchlorid mit Alkohol und Ammoniak. Nitrosophtalimidin  $C_8H_6ON.NO$ , Schmp. 156°. Pseudophtalimidin  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]^C \\ [2]_{CH_2} \end{smallmatrix}\right\} >^{NH} O$ , Oel, das in Berührung mit Wasser in Phtalid und Ammoniak umgewandelt wird. Sein Chlorhydrat entsteht aus o-Chlormethylbenzamid beim Erhitzen auf 130—140°.

Phtalidanil, Phenylphtalimidin  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]^{CO} \\ [2]_{CH_2} \end{smallmatrix}\right\} > NC_6H_5$ , Schmp. 160°, entsteht aus Phtalid mit Anilin bei 200—220°, aus Phtalanil durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, aus o-Chlormethylbenzamid bei der Destillation unter vermindertem Druck.

o-Cyanbenzylamin  $NH_2.CH_2[2]C_6H_4CN$ , farbloses, krystallinisch erstarrendes Oel, das aus o-Cyanbenzylchlorid mittelst Phtalimidkalium (I, 162) gewonnen wurde (B. **20**, 2233).

Thiophtalid  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]^{CO} \\ [2]_{CH_2} \end{smallmatrix}\right\} > S$ , Schmp. 60° (A. **257**, 298) und Selenophtalid  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]^{CO} \\ [2]_{CH_2} \end{smallmatrix}\right\} > Se$ , Schmp. 58° (B. **24**, 2569).

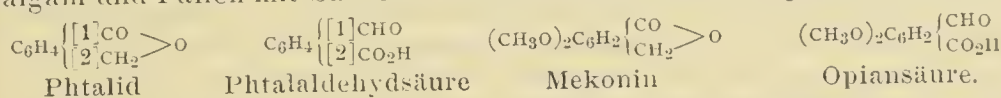


Im Benzolrest substituierte Phtalide sind ebenfalls bekannt, sie wurden meist aus substituierten o-Phtalsäuren erhalten; erwähnt sei:

p-Nitrophthalid  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$ , Schmp.  $135^\circ$ , das aus  $\alpha$ -Nitronaphthalin mit  $\text{CrO}_3$  und Eisessig entsteht (A. **202**, 219).

p-Oxyphthalid  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$ , Schmp.  $222^\circ$  (A. **233**, 235), aus p-Oxy-o-phthalsäure.

**Mekonin**, 5,6-Dimethoxyphthalid  $(\text{CH}_3\text{O})_2[5,6]\text{C}_6\text{H}_2\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$ , Schmp.  $102^\circ$ , ist das Lacton der nur in ihren Salzen beständigen Mekonsäure; der Name ist von *μῆζον*, Mohn, abgeleitet. Das Mekonin findet sich fertig gebildet im Opium, in dem es Couerbe 1832 entdeckte, und entsteht auch aus *Narcotin* (s. d.) durch Kochen mit Wasser (Wöhler und Liebig 1832). Es entsteht aus der Opiansäure (S. 231), der Aldehydsäure, die sich zu ihm wie Phtalaldehydsäure zu Phtalid verhält, durch Natriumamalgam und Füllen mit Säuren: es ist das zuerst bekannt gewordene Lacton.



*ψ*-Mekonin, 3,4-Dimethoxyphthalid  $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_2\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$ , Schmp.  $132^\circ$ , aus Hemipinimid wie Phtalid aus Phtalimid (B. **20**, 884).

o- $\alpha$ -Oxyäthylbenzoësäurelacton  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH} \end{smallmatrix}\right\} > \text{CH}_3$  siedet bei  $275^\circ$ . Es entsteht durch Reduction der Acetophenon-o-carbonsäure (S. 232).

Dimethylphtalid, o- $\beta$ -Oxyisopropylbenzoësäurelacton  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CO} \\ [2]\text{C} \end{smallmatrix}\right\} > \text{o}$ ,  $\text{C} = (\text{CH}_3)_2$ ,

Schmp.  $67^\circ$ , Sdep.  $270^\circ$ , wurde aus Phtalsäureanhydrid durch Einwirkung von Zinkstaub und Methyljodid erhalten (A. **248**, 57).

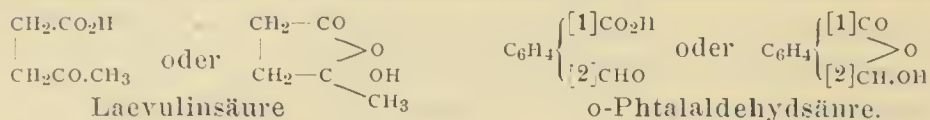
m-Oxymethylbenzoësäure ist nur in Form ihres Alkohol-anhydrids  $\text{O}[\text{CH}_2[3]\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}]_2$ , Schmp.  $180^\circ$ , bekannt, das aus dem m-Cyanbenzylchlorid  $\text{Cl}\cdot\text{CH}_2[3]\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ , Schmp.  $67^\circ$  Sdep.  $259^\circ$ , dem Einwirkungsproduct von Chlor auf m-Tolunitril (S. 193), entsteht.  $\omega$ -Chlor-m-tolylsäure, Schmp.  $135^\circ$ , Amid Schmp.  $124^\circ$ , m-Benzylaminocarbonsäure  $\text{NH}_2\text{CH}_2[3]\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $216^\circ$ .

p-Oxymethylbenzoësäure  $\text{HO}\cdot\text{CH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $181^\circ$ , entsteht 1) aus p-Carbinolbromidbenzoësäure  $\text{Br}\cdot\text{CH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$  (A. **162**, 342), 2) aus Terephtalaldehyd mit conc. Natronlauge (A. **231**, 372). p-Cyanbenzylalkohol  $\text{HOCH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ , Schmp.  $133^\circ$ , aus p-Cyanbenzylchlorid, Schmp.  $79^\circ$ , Sdep.  $263^\circ$ , mit  $\text{CO}_3\text{K}_2$ . p-Chlormethylbenzamid  $\text{CH}_2\text{Cl}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$ , Schmp.  $173^\circ$ . p-Chlormethylbenzoësäure  $\text{CH}_2\text{Cl}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $199^\circ$  (B. **24**, 2416).

m- und p-Oxyisopropylbenzoësäure  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $123^\circ$  und Schmp.  $155^\circ$ , entstehen aus m-Isocymol (A. **275**, 159) und aus Cymol, letztere auch aus Cuminsäure (S. 186) durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Die von der p-Säure sich ableitende 3-Amido-4-oxyisopropylbenzoësäure geht mit Carbonsäureanhydriden in sog. *Cumazonsäuren* (s. d.) über.

**6. Aldehydsäuren.** Die wichtigsten Vertreter der aromatischen Aldehydcarbonsäuren sind die o-Phtalaldehydsäure und die 5,6-Dimethoxy-o-phtalaldehydsäure oder Opiansäure. In den Phtalaldehydsäuren steht die Aldehydgruppe in  $\gamma$ -Stellung zur Carboxylgruppe. Wie die aliphatischen  $\gamma$ -Ketonsäuren, die Laevulinsäuren (I, 373), bilden die Phtalaldehydsäuren Monoacetyl-derivate, deren

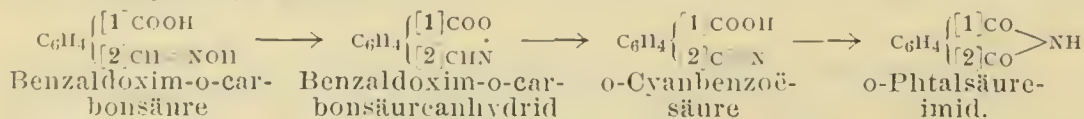
Existenz und Verhalten mehr für die  $\gamma$ -Oxylactonformel (Liebermann, B. 19, 765, 2288), als die Carbonsäureformel solcher Säuren spricht:



Von der Opiansäure sind zwei Reihen von Estern bekannt geworden, deren Verschiedenheit darauf zurückgeführt wird, dass die eine Reihe die Carbonsäureester, die andere Reihe die  $\gamma$ -Oxylactonester der Opiansäure darstellt.

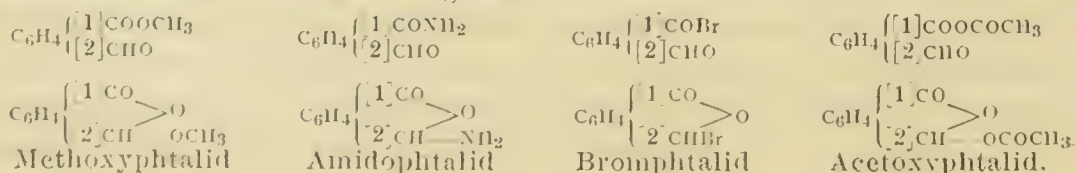
Sehr merkwürdig ist das Verhalten der Oximanhydride der Phtalaldehydsäure und der Opiansäure, die sich beim Erwärmen unter beträchtlicher Wärmeabgabe in die entsprechenden Phtalimide (S. 235) umlagern, wobei die Phtalaldehydoximanhydridsäure zunächst in o-Cyanbenzoësäure übergeht, aus der beim Schmelzen das Phtalimid entsteht. Die Ermittlung der Verbrennungswärme von Opianoxinsäureanhydrid und Hemipinimid hat gezeigt, dass die bei der Umlagerung des ersteren in das letztere frei werdende Wärmemenge von 52,6 Cal. für das g-Mol. die molekulare Umlagerungsenergie der Allozimmersäure zu Zimmersäure um das 10-fache, die der Maleïnsäure zu Fumarsäure um mehr als das 8-fache übertrifft (B. 25, 89).

**o-Phtalaldehydsäure** (Formeln s. o.), Schmp. 97°, entsteht 1) aus Bromphtalid (s. u.) beim Erhitzen mit Wasser, 2) aus  $\omega$ -Pentachlor-o-xylol und 3) aus o-Cyanbenzalchlorid durch Erhitzen mit Salzsäure (B. 20, 3197). Durch Einwirkung von Hydrazin geht die Phtalaldehydsäure in *Phtalazon* (s. d.)  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\text{CO}-\text{NH} \\ [1]\text{CH}=\text{N} \end{array} \right.$ , Schmp. 183°, mit Phenylhydrazin in *Phenylphtalazon*, Schmp. 105° (B. 26, 531), mit Hydroxylamin in wässriger Lösung in Benzaldoxim-o-carbonsäure, Schmp. 120°, in alkoholischer Lösung in Benzaldoxim-o-carbonsäureanhydrid, Benzoisoxazon, Schmp. 145°, über; letzteres lagert sich bei 145° unter starker Selbsterwärmung (s. o.) in Isophtalimid oder o-Cyanbenzoësäure um, das bei noch höherer Temperatur in *Phtalimid* übergeht (B. 24, 3264):



**Methoxyphtalid**, *Phtalaldehydsäuremethylläther*, Schmp. 44°; **Aethoxyphtalid**, Schmp. 66° und **Amidophtalid**, *Phtalaldehydsäureamid*, entstehen durch Einwirkung von Methyl- und Aethylalkohol und von Ammoniak auf **Bromphtalid**, *Phtalaldehydsäurebromid*, Schmp. 85°, das Product der Einwirkung von Bromdampf auf Phtalid bei 140°. **Acetoxyphtalid** entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phtalaldehydsäure.

**Diphtalidäther**  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]\text{CO} \\ [2]\text{CH} \end{array} \right. \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CO}[1] \\ \diagdown \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 221°, aus o-Phtalaldehydsäure und Bromphtalid. Gemäss der doppelten Formulierung der o-Phtalaldehydsäure (s. d.) sind für die vorstehenden Abkömmlinge derselben ebenfalls zwei Auffassungen möglich:





Für das Acetoxyphtalid und den Diphtalidäther ist die Auffassung als Carbonsäureanhydride sehr unwahrscheinlich.

**Phtalaldehydchloride:** *o*-Phtalaldehydsäurepentachlorid, *n*-Pentachlor-*o*-xylol  $\text{CHCl}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CCl}_3$ , Schmp.  $53^\circ$ , entsteht aus *o*-Xylol mit  $\text{PCl}_5$  bei  $140^\circ$ . *o*-Cyanbenzalchlorid, *o*-Phtalaldehydchloridsäurenitril  $\text{CHCl}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CN}$ , Sdep.  $260^\circ$ , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf siedendes *o*-Cyantoluol (B. 20, 3197).

**Noropiansäure**, 5,6-Dioxyphthalaldehydsäure  $(\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})\text{COOH}$ , Schmp.  $171^\circ$ , entsteht neben Isovanillin (S. 212) und  $\text{CO}_2$  beim Erhitzen von Opiansäure mit Jodwasserstoffsäure. Sie wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt.

**Opiansäure**, 5,6-Dimethoxyphthalaldehydsäure  $(\text{CH}_3\text{O})_2[5,6]\text{C}_6\text{H}_2[2](\text{CHO})\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $150^\circ$ , entsteht durch Oxydation von Narcotin mit verdünnter Schwefelsäure und  $\text{MnO}_2$  (1842 Wöhler und Liebig, A. 44, 126). Durch Reduction geht sie in Mekonin (S. 229) über. Beim Eindampfen mit Kalilauge verwandelt sie sich theils in Mekonin, theils in Hemipinsäure, wie Benzaldehyd in Benzylalkohol und Benzoësäure. Durch Oxydation geht sie in Hemipinsäure (S. 235) über. Beim Erhitzen mit Salzsäure giebt sie zunächst: 5-Methoxy-6-oxyphtalaldehydsäure  $(\text{CH}_3\text{O})[5](\text{HO})[6]\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $154^\circ$  und bei stärkerem Erhitzen Isovanillin (S. 212) und  $\text{CO}_2$ . Conc. Schwefelsäure verwandelt die Opiansäure in *Rufiopin* (s. d.), ein Tetraoxyanthrachinonderivat.

Gegen Hydrazin, Phenylhydrazin und Hydroxylamin verhält sich Opiansäure wie Phtalaldehydsäure (S. 230). **Dimethoxyphthalazon**, *Opiazon*, wasserfrei Schmp.  $162^\circ$  (B. 27, 1418). **Phenylopiazon**, Schmp.  $175^\circ$  (B. 19, 2518). **Opianoximsäure**, Schmp.  $82^\circ$ , geht beim Kochen seiner wässerigen Lösung in **Opianoximsäureanhydrid**, Schmp.  $114^\circ$  über, das sich beim Erhitzen für sich oder auch beim Kochen der alkoholischen Lösung in Hemipinsäureimid (S. 230) umlagert (B. 24, 3264).

**Ester.** Die Opiansäure bildet zwei Reihen von Alkylestern, entsprechend der Carbonsäure- und der  $\gamma$ -Oxylactonformel der Opiansäure (s. S. 229). Die einen, die wahren Carbonsäurester, sind beständig gegen Wasser. Sie entstehen aus dem Silbersalz mit Jodalkyl und aus dem Opiansäurechlorid und Alkoholen. Die anderen, die  $\gamma$ -Oxylacton- oder  $\psi$ -Ester, entstehen durch Kochen der Opiansäure mit Alkoholen und werden durch Kochen mit Wasser verseift: **Opiansäuremethylester**  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CHO})\text{CO}_2\text{CH}_3$ , Schmp.  $82^\circ$ . Sdep.  $233^\circ$  (51 mm). **Aethylester**, Schmp.  $64^\circ$ . **Opiansäure- $\psi$ -methylester**  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\left\{\begin{smallmatrix} \text{CO} > \text{O} \\ \text{CH} \cdots \text{OCH}_3 \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $103^\circ$ , Sdep.  $238^\circ$  (52 mm),  $\psi$ -Aethylester, Schmp.  $92^\circ$  (B. 25, R. 907; 26, R. 700).

**Acetylopiansäure**, Schmp.  $120^\circ$  (B. 19, 2288).

**[3]-Nitroopiansäure**, Schmp.  $166^\circ$ , giebt bei der Reduction **Dimethoxyanthranilcarbonsäure**, *Azoopiansäure*, die sich bei  $200^\circ$  zersetzt und mit Aceton und Natronlauge einen Indigoabkömmling bildet (vgl. Anthranil S. 203). **[3]-Amidopiansäure** bräunt sich bei  $220^\circ$  (B. 20, 876).

**Pseudoopiansäure**  $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_2[2](\text{CHO})\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $121^\circ$ , entsteht aus Berberal, einem Oxydationsproduct des Alkaloïdes *Berberin* (s. d.) durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure neben Amidoaethylpiperonylcarbonsäureanhydrid (B. 24, R. 158). **Oxim**, Schmp.  $124^\circ$ , lagert sich beim Erhitzen um in Hemipinsäureimid (B. 24, 3266).

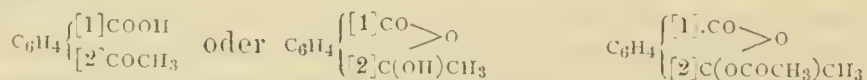
**m-Aldehydo-benzoësäure**, *Isophtalaldehydsäure*  $\text{CHO}[3]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $165^\circ$ . **m-Cyanbenzaldehyd**, Schmp.  $80^\circ$ . **m-Cyanbenzalchlorid**, Sdep.  $274^\circ$  (B. 24, 2416).



p-Aldehydbenzoësäure, *Terephthalaldehydsäure*  $\text{CHO}[\text{I}]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $285^\circ$ . p-Cyanbenzaldehyd, Schmp.  $97^\circ$ . p-Cyanbenzalchlorid, Sdep.  $275^\circ$  (B. 24, 2422).

Mono- und Dioxyaldehydsäuren wurden mit Chloroform und Alkalilauge aus Mono- und Dioxycarbonsäuren erhalten (B. 12, 1334; 16, 2182).

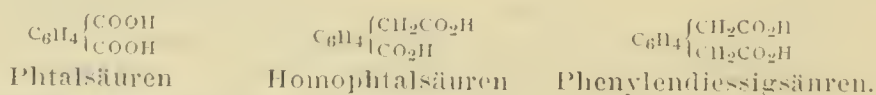
**7. Ketoncarbonsäuren.** Von den aromatischen Monocarbonsäuren mit Keto- und Carboxylgruppen in verschiedenen Seitenketten ist die o-Acetophenoncarbonsäure die wichtigste. Bei ihr ermöglicht die  $\gamma$ -Stellung von Keto- und Carboxylgruppe ähnliche Reactionen, wie sie die Laevulin-säure (I, 373) und o-Phtalaldehydsäure (S. 229) zeigen. Auch für die o-Acetophenoncarbonsäure kommt daher neben der Carboxylsäure die  $\gamma$ -Oxylactonformel in Betracht. Ihre Acetylverbindung ist als Acetyl- $\gamma$ -oxylacton aufzufassen:



o-Acetophenoncarbonsäure, *o-Acetylcarbonsäure*, Schmp.  $115^\circ$ , ist isomer mit Benzoylessigsäure (S. 255) und Tolylglyoxylsäure (S. 254). Sie schmeckt süß und entsteht beim Kochen von Benzoylessigcarbonsäure mit Wasser (B. 26, 705). Acetylverbindung Schmp.  $70^\circ$  (B. 14, 921). Sie giebt mit Hydrazin ein *Methylphtalazon*, Schmp.  $222^\circ$ , Sdep.  $247^\circ$  (B. 26, 705), mit Phenylhydrazin ein *Methyl-n-phenylphtalazon*, Schmp.  $102^\circ$  (B. 18, 803), ihr Äthylester mit Hydroxylamin ein *Oximanhydrid*, Schmp.  $158^\circ$  (B. 16, 1995).

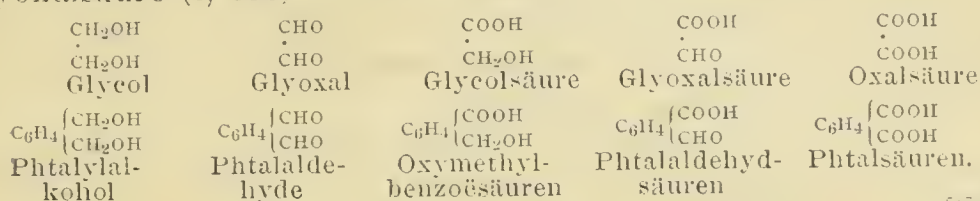
p-Acetophenoncarbonsäure, Schmp.  $200^\circ$ , entsteht durch Oxydation von p- $\beta$ -Oxyisopropylbenzoësäure (A. 219, 260). p-Cyanacetophenon, Schmp.  $60^\circ$ , aus p-Amidoacetophenon (B. 20, 2955).

**Polycarbonsäuren.** Bei jeder Gruppe dieser Säuren sind drei Arten zu unterscheiden, solche, bei denen alle Carboxylgruppen unmittelbar am Benzolkern stehen, solche, bei denen die Carboxylgruppen theils am Kern, theils in den Seitenketten sich befinden, und solche, bei denen die Carboxylgruppen sämmtlich in den Seitenketten enthalten sind, z. B.:



**8. Dicarbonsäuren.** a. **Phtalsäuren**, die letzten Oxydationsproducte aller Benzolderivate, bei denen zwei am Kern stehende Wasserstoffatome durch kohlenstoffhaltige Seitenketten ersetzt sind. Sie sind daher für die Ermittlung der Stellung dieser beiden Seitenketten am Benzolkern von hervorragender Bedeutung (S. 17). Ebenso sind ihre Wasserstoffadditionsproducte, die *Hydrophtalsäuren* (s. d.) theoretisch wichtige Verbindungen. Wiederum ist die o-Phtalsäure ausgezeichnet vor der m- und p-Verbindung durch die Fähigkeit, ein Anhydrid und andere cyclische Verbindungen zu bilden. Ausser der Dicarboxylformel ist für sie auch die  $\gamma$ -Dioxylactonformel in Betracht gezogen worden (I, 446). Sie findet zur Herstellung der *Phtaleinfarbstoffe* eine wichtige technische Verwendung.

Die Phtalsäuren stehen zu den Phtalylalkoholen (S. 226), Phtalaldehyden (S. 227), Oxymethylbenzoësauren (S. 227) und Phtalaldehydsäuren (S. 230) in demselben Verhältniss wie die Oxalsäure zu dem Aethylenglycol (I, 291), Glyoxal (I, 314), Glycolsäure (I, 329) und Glyoxalsäure (I, 358):



**Phtalsäure, Benzol-o-dicarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{COOH} \\ [2] \text{COOH} \end{Bmatrix}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{C}(\text{OH})_2 \\ [2] \text{CO} \end{Bmatrix} > \text{O}$

(A. 269, 155) schmilzt rasch erhitzt bei  $213^\circ$ , dabei in Anhydrid und Wasser zerfallend. Sie entsteht aus Naphtalin und Naphtalintetrachlorid durch Oxydation mit Salpetersäure und wird technisch in grossen Mengen dargestellt (s. d.). Sie entsteht ferner durch Oxydation von Orthoxylol und Orthotoluylsäure mit Chamäleonlösung, von Alizarin und Purpurin mit Salpetersäure oder mit  $\text{MnO}_2$  und Schwefelsäure; ferner in geringer Menge auch durch Oxydation von Benzol (S. 31) und Benzoësaure. Da sie durch verdünnte Chromsäuremischung leicht zu  $\text{CO}_2$  verbrannt wird, kann sie nicht mittelst dieses Oxydationsmittels erhalten werden (S. 181). Synthetisch entsteht sie aus o-Nitrobenzoësaure durch Ueberführung in o-Cyanbenzoësaure (S. 235) und Kochen mit Alkalien.

**Geschichte.** Die Phtalsäure wurde 1836 durch Oxydation von Naphtalintetrachlorid von Laurent zuerst erhalten, der sie für ein Naphtalinderivat hielt und Naphtalinsäure nannte (A. 19, 38). Nachdem Marignac die richtige Formel  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$  ermittelt hatte (A. 38, 13), woraus hervorging, dass die Säure kein Naphtalinderivat mehr sein konnte, nannte Laurent die Säure nunmehr Phtalinsäure (A. 41, 107).

Beim Erhitzen mit viel Kalkhydrat zerfällt die Phtalsäure in Benzol und  $2\text{CO}_2$ . Erhitzt man das Kalksalz mit 1 Mol. Kalkhydrat auf  $330^\circ$  bis  $350^\circ$ , so wird nur  $1\text{CO}_2$  abgespalten und es entsteht benzoësaures Calcium. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird die Phtalsäure in Di-, Tetra- und Hexahydrophthalsäuren übergeführt.

**Ester.** Da die Untersuchung des Phtalylchlorids für diesen Körper eine Lactonformel, bei der die beiden Chloratome an demselben Kohlenstoffatom stehen, nahe legten, so suchte man nach zwei Reihen von Estern. Allein sowohl aus dem Silbersalz mit Jodalkylen, als aus dem Chlorid mit Alkoholen entstanden dieselben Ester (A. 238, 318). Sieht man von intramolekularen Atomverschiebungen ab, so würde dies für Chlorid und Silbersalz entsprechende Formeln befürworten. **Methylester** Sdep.  $280^\circ$ , **Aethylester** Sdep.  $288^\circ$  (B. 16, 860). Diese Ester condensiren sich mit Essigester, Aceton und ähnlichen Verbindungen bei Gegenwart von Natriumaethylat zu *Diketohydrindenderivaten* (s. d.). **Phenylester** Schmp.  $70^\circ$  (B. 7, 705; 28, 108). **Aethylestersäure**, schweres Oel.

**Chloride.** **Aethylestersäurechlorid**, zersetzliches Oel, aus der Aethylestersäure mit  $\text{PCl}_3$  (B. 20, 1011).



**Phталylchlorid**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{COCl} \\ [2] \text{COCl} \end{Bmatrix}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CO} \\ [2] \text{CCl}_2 \end{Bmatrix} > \text{o}$  erstarrt bei  $0^\circ$ , siedet bei  $275^\circ$ . Es wird aus dem Anhydrid durch mehrstündiges Erhitzen mit der äquimolekularen Menge  $\text{PCl}_5$  auf  $200^\circ$  erhalten (A. 238, 329). Für die sym. Formel spricht der Uebergang des Phталylchlorids mit Eisessig und Natriumamalgam in o-Phталylalkohol (S. 226). Mit der asym. Formel lässt sich die Umwandlung mit Zink und Essigsäure in Phталid (S. 227), Diphtalyl  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{CO} > \text{o} < \text{CO} \\ \text{C} & \text{C} \end{Bmatrix}$  und Hydrodiphtalyl, mit Benzol und Aluminiumchlorid in Phталophenon voraussehen.

**Phталylentetrachloride.** Durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf Phталylchlorid entstanden **Phталylentetrachlorid**, Schmp.  $88^\circ$ , und **Phталylentetrachlorid**, Schmp.  $47^\circ$ , die sich nicht ineinander verwandeln liessen, deren Krystalle gemessen sind, die beide Phтalsäure geben und für welche die beiden Formeln  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{CCl}_3 \\ \text{COCl} \end{Bmatrix}$  und  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{CCl}_2 \\ \text{CCl}_2 \end{Bmatrix} > \text{o}$  gelten. Nur aus der unsym. Phталylchloridformel wird die Entstehung beider Chloride verständlich (B. 19, 1188). Das bei  $88^\circ$  schmelzende Chlorid entsteht auch aus Phталidchlorid (S. 228) mit  $\text{PCl}_5$ , eine Reaction, welche für die unsymmetrische Formel spricht.

**Phтalsäureanhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CO} > \text{o} \\ [2] \text{CO} > \text{o} \end{Bmatrix}$ . Schmp.  $128^\circ$ , Sdep.  $284^\circ$ , sublimirt leicht in langen Nadeln. Es entsteht aus der Phтalsäure beim Schmelzen, oder beim Erwärmen mit Acetylchlorid (B. 10, 326). Das Phтalsäureanhydrid bildet eben so leicht wie der Benzaldehyd (S. 172) Condensationsproducte: es wird mit Essigsäure zu Phталylessigsäure condensirt, in ähnlicher Weise mit Malonsäureester und Acetessigsäureester, mit Phталid zu Diphtalyl, mit Phenolen zu den sog. Phталeinen, einer Gruppe von Triphenylmethanfarbstoffen, zu denen einige prächtvoll fluoresceirende Verbindungen gehören. **Thiophталsäureanhydrid**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CO} > \text{s} \\ [2] \text{CO} > \text{s} \end{Bmatrix}$  (?), Schmp.  $114^\circ$ , Sdep.  $284^\circ$  (B. 17, 1176).

**Phтalsäuresuperoxyd**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{COO} \\ [2] \text{COO} \end{Bmatrix}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CO}_2 \\ [2] \text{CO} \end{Bmatrix} > \text{o}$  schmilzt bei  $133^\circ$  unter Gasentwicklung, rasch erhitzt bei  $136^\circ$  unter Explosion. Es entsteht aus Phталylchlorid bei der Behandlung mit Natriumsuperoxydlösung (B. 27, 1511).

**Phталaminsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{COOH} \\ [2] \text{CONH}_2 \end{Bmatrix}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{C}(\text{NH}_2)(\text{OH}) \\ [2] \text{CO} \end{Bmatrix} > \text{o}$ . Schmp.  $148^\circ$ , aus Anhydrid und Ammoniak und aus Phталimid mit Barytwasser (B. 19, 1402). **Anilsäure**, Schmp.  $192^\circ$ . **Phтalsäurediamid**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CONH}_2 \\ [2] \text{CONH}_2 \end{Bmatrix}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{C}(\text{NH}_2)_2 \\ [2] \text{CO} \end{Bmatrix} > \text{o}$  schmilzt bei  $140-160^\circ$ , indem es in Phталimid übergeht. Es entsteht aus Ester und Ammoniak (B. 19, 1399, 21, R. 612; 24, R. 320; 25, R. 911).

**Phталimid**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CO} > \text{NH} \\ [2] \text{CO} > \text{NH} \end{Bmatrix}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{C}(\text{NH}) \\ [2] \text{CO} \end{Bmatrix} > \text{o}$ , Schmp.  $238^\circ$ . Es entsteht aus Phталylchlorid oder Phтalsäureanhydrid mit Ammoniakgas, durch Erhitzen von Phтalsäure mit Rhodanammonium (B. 19, 2283), aus Phталamid und durch intramolekulare Atomverschiebung aus o-Cyanbenzoësäure (S. 230). Mit alkohol. Kali bildet es **Phталimidkalium**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NK}$ , aus dem durch doppelten Austausch Salze der Schwermetalle erhalten werden können. Das Phталimidkalium setzt sich leicht mit organischen Halogenverbindungen um und dient zur Darstellung zahlreicher Amine verschiedenster Art (I, 162).

Durch Reduction geht Phталimid in Phталimidin (S. 228), mit Brom und Alkalilauge in Anthranilsäure (S. 203) über.

**Phталanil**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $203^\circ$ , aus Phтalsäure und Anilin, und aus o-Benzoylbenzoësäure beim Kochen mit Anilinchlorhydrat (B. 26,



1261). Phthalylphenylhydrazid  $C_6H_4(CO)_2(NHNHC_6H_5)_2$ , Schmp. 161°.  $\alpha$ -Phthalylphenylhydrazin  $C_6H_4(CO)_2N.NHC_6H_5$ , Schmp. 178°.  $\beta$ -Phthalylphenylhydrazin  $C_6H_4\begin{Bmatrix} CONH \\ CONHC_6H_5 \end{Bmatrix}$ , Schmp. 210° (B. 19, R. 303; 20, R. 255). Phthalylhydroxamsäure  $C_6H_4C_2O_2NOH$ , Schmp. 230° (B. 16, 1781).

Nitrile der Phthalsäure: *o*-Cyanbenzoesäure, nicht rein erhalten, entsteht bei der Behandlung von Anthranilsäure mit salpetriger Säure und Kupfercyanür. Sie lagert sich beim Erwärmen in das isomere Phthalimid um (B. 18, 1496; 19, 2283; 25, R. 910). *o*-Cyanbenzoesäureester, Schmp. 70° (B. 19, 1491). *o*-Cyanbenzotrichlorid  $CN[2]C_6H_4CCl_3$ , Schmp. 94°, Sdep. 280°, aus *o*-Tolunitril (B. 20, 3199).

Substituirte *o*-Phthalsäuren. Aus substituirten Naphtalinen und aus substituirten Toluylsäuren wurden durch Oxydation substituirte Phthalsäuren erhalten. Tetrachlorphthalsäure  $C_6Cl_4(CO_2H)_2$  schmilzt bei 250° unter Anhydridbildung. Sie entsteht aus Pentachlornaphtalin (A. 149, 18). Es wurden einmal verschiedene Aethylester aus dem Chlorid einer- und dem Silbersalz anderseits erhalten (A. 238, 326), der gewöhnliche vom Schmp. 60° und ein bei 124° schmelzender.

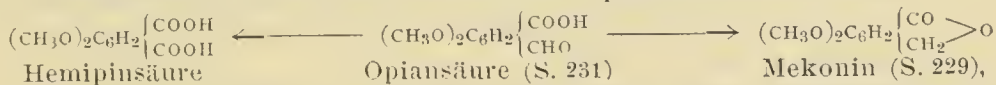
3- und 4-Nitro-*o*-phthalsäure schmelzen bei 219° und 161°.

3- und 4-Amido-*o*-phthalsäure (A. 208, 245).

**Oxy-*o*-phthalsäuren.** Die Oxy-*o*-phthalsäuren sind durch die Schmelzpunkte ihrer Anhydride gekennzeichnet, in die sie beim Erhitzen übergehen.

3-Oxy-*o*-phthalsäureanhydrid, Schmp. 147° (B. 16, 1965). Dinitro-3-oxy-*o*-phthalsäure ist die sog. Juglonsäure, die auch aus Juglon mit Salpetersäure entsteht (B. 19, 168). 4-Oxy-*o*-phthalsäureanhydrid, Schmp. 165° (A. 233, 232).

Norhemipinsäure-, 3,4-Dioxyphthalsäureanhydrid, Schmp. 238°, entsteht aus 3,4-Dichlormethoxyphthalsäureanhydrid  $(ClCH_2O)_2C_6H_2(CO)_2O$ , Schmp. 156°, dem Einwirkungsproduct von  $PCl_5$  bei 180° auf Hemipinsäure, durch Erwärmen mit Wasser (s. Piperonylsäure S. 212 und Piperonal S. 221). Hemipinsäureanhydrid, 3,4-Dimethoxyphthalsäureanhydrid, Schmp. 167°, die Säure entsteht neben Opiansäure und Mekonin bei der Oxydation von *Narcotin* (s. d.), auch neben Mekonin beim Schmelzen von Opiansäure mit Kali:



6-Amidohemipinsäure entsteht durch Kochen mit Barytwasser aus ihrem Anhydrid, der sog. Azoopiansäure, der 2,3-Dimethoxy-5,6-anthranilcarbon-säure  $(CH_3O)_2C_6H(CO_2H)\begin{Bmatrix} CO \\ NH \end{Bmatrix}$ , dem Reduktionsproduct der Nitroopiansäure (S. 231) mit Sn und Salzsäure (B. 19, 2300).

Normetahemipinsäureanhydrid, Schmp. 247°. Metahemipinsäureanhydrid, Schmp. 175°. Die Metahemipinsäure oder 4,5-Dimethoxy-*o*-phthalsäure wurde beim Abbau des *Papaverins* (s. d.) erhalten (B. 24, R. 902).

**Isophthalsäure, Benzol-m-dicarbon-säure**  $C_6H_4\begin{Bmatrix} [1]CO_2H \\ [3]CO_2H \end{Bmatrix}$ , schmilzt über 300° und sublimirt; sie entsteht durch Oxydation von m-Xylol (S. 38) und m-Toluylsäure mit Chromsäuremischung; aus m-Phthalylalkohol-aethyläther, dem Umwandlungsproduct von m-Xylylenbromid (S. 226) mit alkoholischem Kali, durch weitere Oxydation (B. 21, 47); aus m-Dicyanbenzol und m-Cyanbenzoesäure (S. 236). Die beiden letzten Bildungsweisen vermitteln Kernsynthesen aus den entsprechenden Amidverbindungen, dem m-Phenylendiamin und der m-Amidoben-

zoësäure. Die Isophthalsäure wird auch aus m-sulfo- und m-brombenzoësäurem und aus benzoësäurem Kalium durch Schmelzen mit Natriumformiat erhalten, in den beiden letzteren Fällen neben Terephthalsäure, ferner aus m-Dibrombenzol mit Natriumamalgam und Chlorkohlensäureester. Sie entsteht auch beim Erhitzen von Hydro-pyromellith- und Hydroprehnitsäure (S. 240).

Sie löst sich in 460 Th. siedenden und 7800 Th. kalten Wassers. Sie bildet kein Anhydrid, durch Reduction geht sie in Tetrahydroisophthalsäure über. Ihr Baryumsalz  $C_6H_4(CO_2)_2Ba + 6H_2O$  (A. 260, 30) ist in Wasser leicht löslich (Unterschied von Phthalsäure und Terephthalsäure). Dimethylester Schmp.  $64^{\circ}$ . Dichlorid Schmp.  $41^{\circ}$ , Sdep.  $276^{\circ}$ .

m-Cyanbenzoësäure, Schmp.  $217^{\circ}$  (B. 20, 524). m-Dicyanbenzol, Schmp.  $158^{\circ}$  (B. 17, 1430).

**Substituirte Isophthalsäuren.** Die 5-Chlor-, 5-Jod-, 5-Amido-isophthalsäure können von der 5-Nitroisophthalsäure ausgehend bereitet werden. Beim Nitriren und Sulfuriren entstehen aus Isophthalsäure die 5-Nitro- und die 5-Sulfo-isophthalsäure (vgl. Benzoësäure S. 201, 208). Die 4-Brom-, 4-Jod-, 4-Amido- und 4-Sulfoisophthalsäure wurden meist durch Oxydation entsprechender Toluylsäuren erhalten (B. 24, 3778; 28, 84; 25, 2795; 14, 2278).

**Homologe Isophthalsäuren.** Von den vier theoretisch möglichen Methylisophthalsäuren ist die Uvitinsäure hervorzuheben.

**Uvitinsäure, Mesidinsäure, 5-Methylisophthalsäure**  $CH_3[5]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$ , Schmp.  $287^{\circ}$ , entsteht durch Oxydation von Mesitylen (S. 19, 39) mit verdünnter Salpetersäure. Synthetisch ist sie durch Kochen von Brenztraubensäure (I, 364) (von *uva*, Traube) mit Barytwasser (S. 25) erhalten worden. Diese Bildung der Uvitinsäure beruht auf der *Condensation* von 2 Mol. Brenztraubensäure mit 1 Mol. Acetaldehyd, entstanden durch Zersetzung eines Theiles der Brenztraubensäure. Wendet man ein Gemenge von Brenztraubensäure mit Acet-, oder Propyl-, oder Isobutylaldehyd an, so entsteht Uvitinsäure, 5-Aethyl- und 5-Isopropylisophthalsäure (Dübner, B. 23, 377; 24, 1746). Durch Chromsänremischung werden diese Säuren zu Trimesinsäure (S. 239) oxydirt. Beim Erhitzen mit Kalk giebt die Uvitinsäure zuerst m-Toluylsäure, dann Tolmol.

**Xylidinsäure, 4-Methylisophthalsäure**  $CH_3[4]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$ , Schmp.  $282^{\circ}$ , entsteht durch Oxydation von Pseudocumol (S. 39), von p-Xylol- und Isoxylol-säure (S. 186) mit verdünnter Salpetersäure. Mit  $MnO_4K$  oxydirt giebt sie Trimellithsäure (S. 239). 2-Mesitylisophthalsäure, Schmp.  $235^{\circ}$ , aus 2,6-Dicarbonphenylglyoxylsäure (B. 26, 1767).

**Oxyisophthalsäuren** wurden nach denselben Methoden aus Oxybenzoësäuren und Aldehydoxybenzoësäuren erhalten, wie diese aus Phenolen und Phenolaldehyden; auch Amido- und Sulfosäuren dienten als Ausgangsmaterial (B. 16, 1966; 25, R. 9).

2-Oxy-, 4-Oxy-, 5-Oxyisophthalsäure schmelzen bei  $243^{\circ}$ ,  $305^{\circ}$ ,  $288^{\circ}$ .

**Oxyuvitinsäuren:** Von diesen ist die 4-Oxyuvitinsäure  $(CH_3)[5](HO)[1]C_6H_2[1,3](CO_2H)_2$  hervorzuheben, die bei der Einwirkung von Chloroform, Chloral oder Trichloressigsäureester auf Natriumacetessigester (S. 25) gebildet wird (A. 222, 249).

**Terephthalsäure, Benzol-p-dicarbonsäure**  $C_6H_4[1,4](CO_2H)_2$  sublimirt ohne zu schmelzen. Sie entsteht wie die Isophthalsäure aus m-Benzolabkömmlingen, so aus p-Derivaten: p-Xylol, p-Toluylsäure,



p-Cyanbenzoësäure, p-Dicyanbenzol, p-Dibrombenzol u. a. m. Man stellt sie durch Oxydation von Kümmelöl, einem Gemisch von Cymol (S. 40) und Cuminol (S. 174) mit Chromsäuremischung oder aus p-Toluidin (B. 22, 2178) dar.

Die Terephthalsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich. Bei der Reduction geht sie in Di-, Tetra- und Hexahydroterephthalsäure über. Sie bildet kein Anhydrid.

Baryumsalz  $C_8H_4O_4Ba + 4H_2O$ , sehr schwer löslich. Methyl-ester Schmp.  $140^{\circ}$ . Chlorid Schmp.  $78^{\circ}$ , Sdep.  $259^{\circ}$ . Aminsäure Schmp.  $214^{\circ}$ .

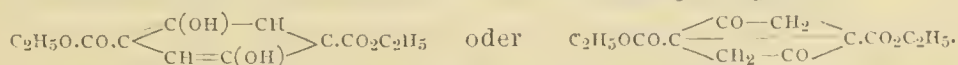
p-Cyanbenzoësäure  $CN[4]C_6H_4CO_2H$ , Schmp.  $214^{\circ}$ , aus p-Amidobenzoësäure (S. 20, 205). p-Dicyanbenzol  $C_6H_4[1,4](CN)_2$

Mononitroterephthalsäure, Schmp.  $259^{\circ}$  und Sulfoterephthalsäure entstehen beim Nitriren und Sulfuriren der Terephthalsäure. 2,3-, 2,6- und 2,5-Dinitroterephthalsäure sind ebenfalls bekannt (B. 28, 81).

**Alkylterephthalsäuren.** Bei der Oxydation von Pseudocumol und von Durol entstehen die 4-Methylterephthalsäure,  $\alpha$ -Xylidinsäure, Schmp.  $282^{\circ}$ , und 2,5-Dimethylterephthalsäure,  $\beta$ -Cumidinsäure (B. 19, 2510).

**Oxyterephthalsäuren.** Aus der Nitroterephthalsäure wurde die Oxyterephthalsäure erhalten, sie sublimirt ohne zu schmelzen. Von den drei theoretisch möglichen Dioxyterephthalsäuren ist die 2,5-Dioxyterephthalsäure wegen ihres Zusammenhanges mit Succinylbernsteinsäureester hervorzuheben, aus dem ihr Diaethylester durch Entziehung von  $2H$  mittelst Brom oder Phosphorpentachlorid entsteht (B. 22, 2107). Derselbe Ester bildet sich auch durch Einwirkung von Natriumaethylat auf Dibromacetessigester (A. 219, 78):

2,5-Dioxyterephthalsäure  $(HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2 + 2H_2O$  krystallisirt aus Alkohol in gelben Blättchen und wird durch Eisenchlorid tiefblau gefärbt. Beim raschen Destilliren zerfällt sie in  $2CO_2$  und Hydrochinon (S. 150). 2,5-Dioxyterephthalsäurediaethylester krystallisirt in zwei verschiedenen Formen; bei gewöhnlicher Temperatur in *gelbgrünen Prismen* oder Tafeln, bei höherer in *farblosen Blättchen*, in welchen er auch sublimirt; schmilzt bei  $133^{\circ}$ . Seinen meisten Reactionen nach verhält sich der Ester wie ein Hydroxylderivat: er verbindet sich nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin und bildet durch Einwirkung von Natrium und Alkyljodiden Dialkylester. Andererseits reagirt er nicht mit Phenylecyanat (S. 74) (B. 23, 259) und zeigt einige Analogien mit Succinylbernsteinsäureester; er wird daher auch als Chinon- oder als Diketo-Verbindung aufgefasst:



Durch Reduction, Kochen mit Zink- und Salzsäure in alkoholischer Lösung, wird Dioxyterephthalsäureester wieder in Succinylbernsteinsäureester übergeführt (B. 19, 432; 22, 2169). Mit Hydroxylaminchlorhydrat bildet er eine Dihydroxamsäure; zugleich entsteht Tetrahydrodioxyterephthalsäure (B. 22, 1280).

Die beiden physikalischen Modificationen des Dioxyterephthalsäureesters und analoger Verbindungen entsprechen nach Hantzsch zwei desmotropen Zuständen und zwar die gefärbte Modification der Chinonformel, die ungefärbte aber der Hydroxylformel (B. 22, 1294). Indessen kann die Farbe nicht als sicheres Kriterium zur Unterscheidung der Keton-



form von der Hydroxylform dienen, und auch durch chemische Reactionen wird die Annahme der desmotropen Formen nicht erwiesen (Nef, B. **23**, R. 585; Goldschmidt, B. **23**, 260).

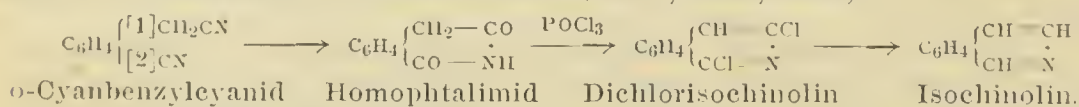
**Succinylobernsteinsäure**, aus deren Ester durch Wasserstoffentziehung der 2,5-Dioxyterephthalsäureester entsteht, wird bei den hydroaromatischen Verbindungen (S. 27) abgehandelt. Ebenso die Umwandlungsproducte des Succinylobernsteinsäureesters, die den Charakter von *Chinondicarbonsäureestern* zeigen.

**Trioxydicarbonsäuren.** **Gallocarbonsäure**, *Trioxyphtalsäure*  $(\text{HO})_3[3,4,5]\text{C}_6\text{H}(\text{CO}_2\text{H})_2$  schmilzt gegen  $270^\circ$  unter Zersetzung. Sie entsteht aus Pyrogallol neben Pyrogallolecarbonsäure beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat auf  $130^\circ$  (B. **13**, 1876).

b. **Aromatische Dicarbonsäuren**, die  $1\text{CO}_2\text{H}$  am Kern und  $1\text{CO}_2\text{H}$  in der Seitenkette enthalten. Die drei  $\alpha$ -Homophthalsäuren oder Phenylessigcarbonsäuren sind bekannt. Die o-Säure bildet leicht heterocyclische Abkömmlinge.

**Phenylessig-o-carbonsäure**, o-*Homophthalsäure*  $\text{CO}_2\text{H}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$  schmilzt unter Wasserabspaltung bei  $175^\circ$ . Sie entsteht beim Schmelzen von Gummigut mit Kalihydrat (B. **19**, 1654) und durch Verseifen ihrer Nitrile. Anhydrid Schmp.  $141^\circ$ .

o-Homophthalimid, Schmp.  $233^\circ$ , wird aus dem Ammoniumsalz durch Erhitzen und aus dem Dinitril mit Säuren erhalten, indem sich die in letzterem Falle zunächst entstehende o-Cyanphenylessigsäure in Homophthalimid umlagert, wie die o-Cyanbenzoësäure in Phtalimid (S. 234) (B. **23**, 2478). Bemerkenswerth ist die Umwandlung von o-Homophthalimid durch Behandlung mit  $\text{POCl}_3$  in *Dichlorisochinolin*, das sich mit Jodwasserstoffsäure zu *Isochinolin* reduciren lässt (B. **27**, 2232, 2492):



Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird Homophthalimid unmittelbar in Isochinolin (s. d.) verwandelt. Im Homophthalimid werden bei Einwirkung von Kalilauge und Halogenalkyl beide Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$  Gruppe durch Alkoholradicale ersetzt. Aus den Monalkyl-o-benzylecyaniden entstehen Monoalkylhomophthalimide, die sich auf dieselbe Weise wie das Homophthalimid in *Alkylisochinoline* umwandeln lassen (B. **20**, 2499).

o-Cyan-o-tolnysäure  $\text{CO}_2\text{H}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$  schmilzt bei  $116^\circ$  unt. Zers. Ihr Kaliumsalz entsteht aus Phtalid (S. 227) mit Cyankalium (A. **233**, 102).

o-Cyanbenzyleyanid, o-*Homophthalonitril*  $\text{CN}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CN}$ , Schmp.  $81^\circ$ , aus o-Cyanbenzylechlorid (S. 228). Mit Kalilauge und Halogenalkylen lässt sich ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch ein Alkoholradical ersetzen (s. Homophthalimid). Mit Acetylchlorid geht es in *p*-**Diacetyl-o-cyanbenzyleyanid**  $\text{CN}.\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CN}):(\text{CH}_3)\text{OCOCH}_3$  über, das sich in 3-Methylisochinolin (s. d.) umwandeln lässt (B. **27**, 2232).

**Homoisophthalsäure** und **Homoterephthalsäure**, Schmp.  $237^\circ$ , sublimiren beide. m- und p-Cyanbenzyleyanid schmelzen bei  $88^\circ$  und  $100^\circ$  (B. **24**, 2416). Von der Homoterephthalsäure sind ausser dem Dinitril die beiden Nitril- und Aminsäuren, die beiden denkbaren Amidnitrile und das Diamid dargestellt worden (B. **22**, 3207; **26**, R. 89, 602).

o-Hydrozimmetcarbonsäure  $\text{CO}_2\text{H}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $165^\circ$ . Die Säure entsteht durch Oxydation von *Tetrahydro- $\beta$ -naphthylamin* mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  und durch Reduction von Dihydroisocumarincarbonsäure (B. **26**,

1841), sowie von *o*-Carbonphenylglycerinsäure- $\delta$ -lacton (B. **25**, 888). Sie giebt bei der trockenen Destillation  $\alpha$ -Hydrindon (B. **26**, 708).

*o*-Cyanbenzylessigester, Cyanhydrozimmtester  $\text{CN}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $98^\circ$ , entsteht aus Acetessigester oder aus Malonsäureester mit Cyanbenzylchlorid und Natriumaethylat (B. **22**, 2017). Mit conc. Salzsäure geht er in  $\alpha$ -Hydrindon (s. d.) über:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{CH}_2$ .

Phenylbutter-*o*-carbonsäure  $\text{CO}_2\text{H}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $138^\circ$  (B. **18**, 3118).

c. **Aromatische Dicarbonsäuren**, deren beide Carboxyle in verschiedenen Seitenketten stehen.

*o*-, *m*-, *p*-Phenylendiessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $150^\circ$ ,  $170^\circ$  und  $244^\circ$ , entstehen aus den Xylylencyaniden (B. **26**, R. 941). Die *o*-Phenylendiessigsäure wurde auch durch Oxydation von Dihydronaphtalin (s. d.) erhalten. Ihr Calciumsalz liefert bei der Destillation  $\beta$ -Hydrindon (s. d.) (B. **26**, 1833).

*o*-, *m*-, *p*-Phenylendipropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $161^\circ$ ,  $146^\circ$  und  $223^\circ$ , entstehen aus den Xylylendimalonsäuren (B. **19**, 436; **21**, 37).

**9. Aldehyddicarbonsäuren.** 2-Aldehydoisophtalsäure, Schmp.  $175^\circ$  bis  $176^\circ$ , entsteht durch Erlützen von 2,6-Dicarbophenylglyoxylsäure (B. **26**, 1767).

**Oxyaldehyddicarbonsäuren.** 5-Aldehydo-4-oxy- und 5-Aldehydo-3-oxyisophtalsäure entstehen aus den entsprechenden Oxyisophtalsäuren mit  $\text{CHCl}_3$  und Alkalilauge (B. **11**, 793).

**10. Tricarbonsäuren.** Die drei isomeren Benzoltricarbonsäuren  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_3$  sind bekannt.

**Trimesinsäure**, 1,3,5-Benzoltricarbonsäure schmilzt gegen  $300^\circ$  und sublimiert schon gegen  $200^\circ$ . Sie entsteht 1) durch Oxydation von Mesitylensäure und Uvitinsäure (S. 236) mit Chromsäuremischung, 2) aus Mellithsäure (S. 240) durch Erhitzen mit Glycerin und aus Hydro- oder aus Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure. Synthetisch entsteht sie 3) aus Benzol-1,3,5-trisulfosäure (S. 123) durch Erhitzen mit Cyankalium und Verseifung des Tricyanbenzols. Durch Condensation einiger aliphatischer Substanzen (S. 25) sind die Trimesinsäure und Ester von ihr erhalten worden: 1) Trimesinsäure bildet sich bei der Polymerisation von Propiolsäure, 2) ihr Monomethylester bei der Einwirkung von Kalilauge auf Cumalinsäure, (B. **24**, R. 750), 3) ihr Triaethylester aus Formylessigester.

Trimesinsäuretrimethylester Schmp.  $143^\circ$ , Triaethylester Schmp.  $133^\circ$ .

**Trimellithsäure**, 1,2,4-Benzoltricarbonsäure schmilzt bei  $216^\circ$  unter Zerfall in Wasser und Trimellithanhydridsäure  $\text{CO}_2\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O}$ , Schmp.  $158^\circ$ . Sie entsteht neben Isophtalsäure beim Erhitzen von Hydro-pyromellithsäure mit Schwefelsäure, durch Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat und aus Amidoterephtalsäure (B. **19**, 1635). Am leichtesten gewinnt man sie neben Isophtalsäure durch Oxydation von Colophonium mit Salpetersäure (A. **172**, 97).

**Hemimellithsäure**, 1,2,3-Benzoltricarbonsäure schmilzt unter Zersetzung gegen  $185^\circ$ , wobei Phltalsäureanhydrid entsteht. Sie tritt beim Erhitzen von Hydromellophansäure auf, sowie bei der Oxydation von Phe-



nylglyoxyldicarbonsäure (B. 26, 1767) und von  $\beta$ -Oxynaphtoësäure (Schmp. 216°) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (B. 26, 1114, 1121).

**Oxytricarbonsäuren** sind aus Sulfotricarbonsäuren erhalten worden: Oxytrimesinsäure (A. 206, 204). Oxytrimellithsäure (B. 16, 192).

Die bei den Benzolringbildungen (S. 27) erwähnten Körper **Phloroglucintricarbonsäureester** und **Dioxyphenylessigdicarbonsäureester**, die Condensationsproducte von Natriummalonsäureester und von Natriumacetonedicarbonsäureester sind wahrscheinlich hydroaromatische Verbindungen.

**11. Aromatische Tetracarbonsäuren.** Die drei isomeren Benzoltetracarbonsäuren sind bekannt. Durch Reduction gehen sie in Tetrahydrobenzoltetracarbonsäure (s. d.) über.

**Pyromellithsäure**, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  schmilzt wasserfrei bei 264° und zersetzt sich in Wasser und ihr Dianhydrid, welches beim Destilliren von Mellithsäure oder besser des Natriumsalzes mit Schwefelsäure entsteht. Die Säure bildet sich ferner bei der Oxydation von Durol und Durylsäure mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Dianhydrid  $\text{O}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{O}$ , Schmp. 286°. Tetraethylester, Schmp. 53°. Din Nitro- und Diamidopyromellithsäuretetraethylester, Schmp. 130° und 134°. Der Diamidoäther wird leicht zu p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester (s. d.) reducirt und mit Salpetersäure zu

**Chinontetracarbonsäureester**  $(\text{O})_2\text{C}_6(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , Schmp. 149°, oxydirt; chinongelbe Nadeln. Er ist geruchlos, sublimirt aber leicht und wird durch Zinkstaub mit Eisessig zu

**Hydrochinontetracarbonsäureester**  $(\text{HO})_2\text{C}_6(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4$ , Schmp. 127°, reducirt. Hellgelbe Nadeln, die bei weiterer Reduction in p-Diketohexamethylentetracarbonsäureester (s. d.) übergehen (A. 237, 25).

**Prehnitsäure**, 1,2,3,4-Benzoltetracarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  schmilzt wasserfrei bei 237° unter Anhydridbildung. Sie entsteht beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure neben Mellophansäure und Trimesinsäure, ferner durch Oxydation von Prehnitol (S. 37) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (B. 21, 907).

**Mellophansäure**, 1,2,3,5-Benzoltetracarbonsäure schmilzt bei 238° unter Anhydridbildung. Sie entsteht durch Oxydation von Isodurol (S. 37) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ , s. auch Prehnitsäure.

**12. Aromatische Pentacarbonsäure:** Benzolpentacarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}(\text{CO}_2\text{H})_5 + 6\text{H}_2\text{O}$  sersetzt sich beim Schmelzen. Sie entsteht durch Oxydation von Pentamethylbenzol (S. 37) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (B. 17, R. 376).

**13. Aromatische Hexacarbonsäure: Mellithsäure, Honigsteinsäure**  $\text{C}_6(\text{CO}_2\text{H})_6$  schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung in Wasser, Kohlendioxyd und Pyromellithsäureanhydrid. Ihr Aluminiumsalz bildet den Honigstein, ein in Braunkohlenlagern vorkommendes, honig- bis wachsgelb gefärbtes Mineral, das in quadratischen Pyramiden krystallisirt (B. 10, 566). Auf die merkwürdige Bildung der Mellithsäure durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung wurde früher schon hingewiesen (S. 26). Sie entsteht auch, wenn Kohle bei der Elektrolyse als positive Elektrode angewandt wird (B. 16, 1209), sowie durch Oxydation von Hexamethylbenzol mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Da man das Hexamethylbenzol synthetisch darstellen kann, so ist durch diese letzte Bildungsweise die Synthese der Mellithsäure bewirkt.



Die Mellithsäure krystallisirt in seideglänzenden feinen Nadeln und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Sie ist sehr beständig und wird durch Säuren oder durch Chlor und Brom selbst beim Kochen nicht zersetzt. Mit Kalk destillirt bildet sie Benzol.

Geschichte. Die Mellithsäure wurde 1799 von Klaproth bei längerem Kochen von Honigstein mit Wasser aufgefunden und Honigsteinsäure genannt. Erst Baeyer bewies 1870, dass die Mellithsäure nichts anders als Benzolhexacarbonsäure ist, indem er sie mit Kalk erhitzte, wodurch Benzol entsteht, und sie zu Hexahydromellithsäure reducirte (A. Suppl. 7, 1).

Salze und Ester. Das Baryumsalz  $C_6(CO_2)_6Ba_3 + 3H_2O$  ist in Wasser unlöslich. Methyl- und Aethylester schmelzen bei  $187^0$  und  $73^0$ .

Chlorid  $C_6(COCl)_6$ , Schmp.  $190^0$ . Mellimid, *Paramid*  $C_6[(CO)_2NH]_3$  entsteht durch trockene Destillation des Ammoniumsalzes. Es ist ein in Wasser und Alkohol unlösliches, weisses, amorphes Pulver, das sich, mit Wasser auf  $200^0$  erhitzt, in das Triammoniumsalz der Mellithsäure verwandelt. Durch Alkalien geht das Paramid in

Euchronsäure  $C_6[(CO)_2NH]_2(CO_2H)_2$ , farblose Prismen, über. Mit Wasser auf  $200^0$  erhitzt geht Euchronsäure in Mellithsäure über. Nasci-render Wasserstoff verwandelt sie in einen dunkelblauen Körper, das Euchron, aus dem an der Luft wieder farblose Euchronsäure entsteht. In Alkalien löst sie sich mit dunkelrother Farbe.

### 3. Aromatische Polyalkohole, bei denen an derselben Seitenkette mehr als ein Hydroxyl steht, und ihre Oxydationsproducte.

Wie bei den zuletzt abgehandelten Verbindungsklassen, so sind auch von den aromatischen Polyalkoholen, welche die Hydroxylgruppen an verschiedenen Kohlenstoffatomen derselben Seitenkette gebunden enthalten, nur die Glycole und ihre Oxydationsproducte einigermaßen vollständig untersucht. Eine weiter ins Einzelne gehende Gliederung der mehrsäurigen Alkohole und ihrer Oxydationsproducte, hauptsächlich Polycarbonsäuren, ist daher noch nicht nöthig, sondern die hierher gehörigen Verbindungen werden zweckmässig unmittelbar den Glycolen und deren Oxydationsproducten angeschlossen.

In viel weiterem Umfange als für die Gewinnung der früher behandelten aromatischen Verbindungen kommen für die Phenylglycole und ihre Oxydationsproducte dieselben Bildungsweisen in Betracht, wie für die aliphatischen Glycole und ihre Oxydationsproducte (I, 285).

**1. Phenylglycole und Phenylglycerin.** Styrolenalkohol, *Phenylglycol*  $C_6H_5CH(OH).CH_2(OH)$ , Schmp.  $67^0$ , Sdep.  $273^0$ , aus Styroldibromid mit Potaschelösung, geht mit Salpetersäure oxydirt in *Benzoylcarbinol* und

*Benzoylameisensäure* über (A. 216, 293). Durch verdünnte Schwefelsäure wird es zu  $\beta$ -Phenylnaphtalin (s. d.) condensirt. Styroldichlorid,  $\alpha,\beta$ -Dichloräthylbenzol  $C_6H_5CHCl.CH_2Cl$ , flüssig, und Styroldibromid, Schmp.  $60^\circ$ , entstehen durch Addition der Halogene an Styrol (s. d.) oder Phenyläthylen.

Phenylmethylglycol  $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_3$ ,  $\alpha$ -Modification Schmp.  $53^\circ$ ,  $\beta$ -Modification Schmp.  $93^\circ$ . Dieses Glycol tritt wie das Hydrobenzoin in zwei Modificationen auf, die aus dem entsprechenden Dibromid (aus *n*-Propylbenzol) entstehen (B. 17, 709).

Phenylbutylenglycol  $C_6H_5CH(OH)CH_2.CH_2.CH_2(OH)$ , Schmp.  $75^\circ$ , aus Benzoylpropionaldehyd (S. 244) und aus Benzoylpropylalkohol durch Reduction.

Phenylisopropyläthylenglycol  $C_6H_5CH(OH).CH(OH)CH(CH_3)_2$ , Schmp.  $81^\circ$ , Sdep.  $286^\circ$ , aus Benzaldehyd und Isobutylaldehyd durch Reduction.

Methylen-m,p-dioxybenzylglycol  $[CH_2O_2][3,4]C_6H_3.CH_2CH(OH)CH_2(OH)$ , Schmp.  $82^\circ$ , und Methylen-m,p-dioxyphenyläthylenmethylglycol  $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH(OH).CH(OH).CH_3$ , Schmp.  $101^\circ$ , entstehen aus *Safrol* und aus *Isosafrol* (S. 265) durch  $MnO_4K$  (B. 24, 3488). Ebenso entstehen aus *Eugenol* und *Isoeugenol* (S. 264, 265) die entsprechenden bei  $68^\circ$  und  $88^\circ$  schmelzenden Glycole.

Stycerin  $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH_2(OH)$ , Sdep.  $244^\circ$  (38mm), gummiartige Masse, aus *Styronbromid*  $C_6H_5CHBr.CHBr.CH_2OH$  und aus Zimmtalkohol mit  $MnO_4K$  (B. 24, 3491).

**2. Phenylalkoholaldehyde.** Wie sich zwei Moleküle Acetaldehyd miteinander zu Aldol condensiren lassen, so verbinden sich die Nitrobenzaldehyde mit Acetaldehyd unter dem Einfluss sehr verdünnter Natronlauge (2 pct.) zu den entsprechenden Aldolen, den Nitrophenylmilchsäurealdehyden  $NO_2C_6H_4CH(OH).CH_2CHO$ , die sich mit noch einem Molekül Acetaldehyd additionell verbinden. Mit wasserentziehenden Mitteln, wie Essigsäureanhydrid, behandelt, gehen sie in die entsprechenden Nitrozimmtaldehyde über (B. 18, 719).

Phenyltetrose  $C_6H_5CH(OH).CH(OH).CH(OH).CHO$ , farbloser Syrup, entsteht durch Reduction des Phenyltrioxybuttersäurelactons (s. d.) (I, 522). Phenylhydrazon Schmp.  $154^\circ$ .

### 3. Phenylketole.

**Acetonphenonalkohol, Benzoylcarbinol**  $C_6H_5CO.CH_2OH$  scheidet sich aus Wasser und verdünntem Alkohol mit Krystallwasser aus in bei  $73^\circ$  schmelzenden Krystallen, aus Aether wasserfrei in bei  $85^\circ$  schmelzenden Tafeln. Er entsteht durch Oxydation von Phenylglycol und aus seinem Chlorid, dem  $\omega$ -Chloracetophenon, durch Umwandlung in das Acetat und Verseifen desselben mit Soda (B. 16, 1290).

Beim Destilliren zerfällt er unter Bildung von Bittermandelöl. Als Keton bildet das Benzoylcarbinol mit primären Alkalisulfiten krystallinische Verbindungen. Aehnlich dem Acetylcarbinol reducirt er schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung, unter Bildung von Benzaldehyd und Benzoësäure, und alkalische Kupferlösung, wobei er zu Mandelsäure (S. 245) oxydirt wird (B. 14, 2100). Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phenylglyoxylsäure (S. 252). Mit  $CNH$  bildet es ein Cyanhydrin, das Nitril der  $\alpha$ -Phenylglycerinsäure oder Atroglycerinsäure (S. 256).



Bismethylbenzoylcarbinol  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} > \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \quad \begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} - \text{O} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \quad (?)$ , Schmp. 192°, aus

Benzoylcarbinol mit Methylalkohol und Salzsäure (B. 28, 1161).

Benzoylcarbinolacetat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ , Schmp. 49°, Sdep. 270°.

Benzoat Schmp. 117°. Phenyläther Schmp. 72°.

$\omega$ -Chloracetophenon, *Phenacylchlorid*, *Benzoylcarbinolchlorid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCIL}_2\text{Cl}$ , Schmp. 59°, Sdep. 245°, entsteht durch Chloriren von siedendem Acetophenon (B. 10, 1830) und aus Benzol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid.

$\omega$ -Bromacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ , Schmp. 50°, seine Dämpfe greifen die Schleimhäute stark an. Es entsteht aus Acetophenon und Brom und aus Dibromatrolactinsäure beim Erhitzen mit Wasser (B. 14, 1238). Mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak geht es in *Isoindol* (s. d.) über, ein Pyrazinderivat. Mit Carbonsäureamiden und Carbonsäurethiamiden liefern die  $\omega$ -Halogenacetophenone *Oxazol*- und *Thiazolderivate* (s. d.).

$\omega$ -Amidoacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2$  ist in freiem Zustand sehr unbeständig. Mit Natronlauge aus seinem Chlorhydrat abgeschieden geht es in eine Base  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ , Schmp. 118°, über, die bei Gegenwart von Ammoniak *Isoindol* liefert. Das Chlorhydrat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl}$ , Schmp. 183°, entsteht durch Reduction des Isonitrosoacetophenons (s. u.) mit Zinn und Salzsäure (B. 28, 254). Einwirkung von salpetriger Säure auf das Chlorhydrat s. B. 26, 1717; Kaliumcyanat (B. 28, 252) giebt Phenylacetylenmonurein oder Phenylimidazon (s. d.).  $\omega$ -Acetophenonanilid, *Phenacylanilid*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 93°, entsteht aus  $\omega$ -Bromacetophenon und Anilin (B. 15, 2467) und lässt sich zu  $\alpha$ -Phenylindol (s. d.) condensiren (B. 21, 1071, 2196, 2595).

Benzoylcarbinoloxim, Schmp. 70°. Phenylhydrazon, Schmp. 112°, geht mit Phenylhydrazin in ein Osazon des Phenylglyoxals (S. 244) über (B. 20, 822) (I, 525).

*o*- und *m*-Nitro- $\omega$ -bromacetophenon, Schmp. 55° und 96° (A. 221, 327).

$\omega$ -Cyanacetophenon s. Benzoylessigsäure S. 255.

$\alpha$ -Amidopropiophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNH}_2 \cdot \text{CH}_3$  (B. 22, 3250).

Den Nitrophenylmilchsäurealdehyden (S. 242) entsprechen *o*- und *p*-Nitrophenylmilchsäureketon, Schmp. 69° und 58°, die Condensationsproducte von *o*- und *p*-Nitrobenzaldehyd und Aceton in Gegenwart sehr verdünnter Natronlauge. Durch Kochen mit Wasser oder durch überschüssige Natronlauge wird das *o*-Nitroketon unter Abspaltung von Essigsäure und Wasser in *Indigo* (s. d.) verwandelt (B. 16, 1968). Siehe auch Nitrobenzylidenacetone.

Benzoylbutylcarbinol  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ , Schmp. 40° (B. 23, R. 500).

#### 4. Phenylaldehydketone.

$\alpha$ -Aldehydketone. Phenylglyoxal, *Benzoylformaldehyd*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{OH})_2$ , Schmp. 73°, der wasserfreie Aldehyd siedet bei 142° (125 mm); riecht stechend. Es entsteht aus seinem Aldoxim, dem Isonitrosoacetophenon, durch Kochen der Natriumbisulfitverbindung mit verd. Schwefelsäure (B. 22, 2557). Durch Alkalien wird es in Mandelsäure (S. 245) umgewandelt, mit *o*-Diaminen bildet es Chinoxaline (s. d.).

$\omega$ -Dichloracetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl}_2$ , Sdep. 253° (B. 10, 531).  $\omega$ -Dibromacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr}_2$ , Schmp. 36° (B. 10, 2010; A. 195, 161).

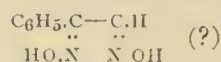
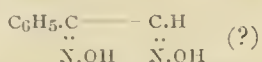
$\omega$ -Dibrom-*p*-jodacetophenon (B. 24, 997).  $\omega$ -Dichlor-*o*-nitroacetophenon, Schmp. 73° (A. 221, 328).  $\omega$ -Dibrom-*o*-nitroacetophenon, Schmp. 85° (B. 20, 2203).

$\omega$ -Dibrom-*m*-nitroacetophenon, Schmp. 59° (B. 18, 2240).  $\omega$ -Dibrom-*p*-nitro-



acetophenon, Schmp. 98° (B. 22, 204). m-Brom- $\omega$ -dichlor-o- und p-amidoacetophenon (B. 17, 967).

Isonitrosoacetophenon, *Benzoylformoxim*  $C_6H_5CO.CH(N.OH)$ , Schmp. 127°, wird aus Acetophenon (S. 178) erhalten (B. 24, 1382; 25, 3459). Durch Reduction geht es in Isoindol (S. 243) über. Phenylglyoxim  $C_6H_5.C(NOH).CH(NOH)$  ist in zwei Modificationen bekannt (vgl. Benzildioxime):



Phenylamphiglyoxim, Schmp. 168° Phenylantiglyoxim, Schmp. 180°.

Das Phenylamphiglyoxim entsteht aus  $\omega$ -Dibromacetophenon und aus Isonitrosoacetophenon mit Hydroxylamin, mit HCl-Gas in absolutem Aether behandelt geht es in die Antimodification über, die sich beim Umkrystallisiren aus indifferenten Lösungsmitteln in die Amphimodification zurückverwandelt (B. 24, 3497).

$\alpha$ - u.  $\beta$ -Phenylglyoxalphenylhydrazon, Schmp. 142° und 129° (B. 22, 2557).

Phenylglyoxalphenylosazon  $C_6H_5.C:(N.NHC_6H_5).CH:(N.NHC_6H_5)$ , Schmp. 152° (s. Benzoylcarbinolphenylhydrazon) (B. 22, 2558). Phenylglyoxalmethylphenylosazon, Schmp. 152° (B. 21, 2597).

p-Toluyaldehyd  $CH_3C_6H_4CO.CH(OH)_2$ , Schmp. 101° (B. 22, 2560).

Anthroxanaldehyd  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} [1]C - CHO \\ [2]N > O \end{smallmatrix}$ , Schmp. 72°, entsteht aus o-Nitrophenylglycidsäure (S. 251) (B. 16, 2222).

$\beta$ -Ketonaldehyd. Als  $\beta$ -Ketonaldehyd fasste man früher die als *Formylacetophenon* oder *Benzoylacetalddehyd* bezeichnete Verbindung auf, in der jedoch ebenso wie im Formylaceton ein ungesättigtes Ketol: Oxymethylenacetophenon (s. d.) vorliegt, das später bei den Verbindungen mit ungesättigter Seitenkette abgehandelt wird. Das Oxymethylenacetophenonnatrium giebt mit Hydroxylaminchlorhydrat das Benzoylacetaldoxim  $C_6H_5.CO.CH_2.CH:N.OH$ , Schmp. 86°, das mit Essigsäureanhydrid: Cyanacetophenon (S. 255), mit Acetylchlorid das isomere Phenylisoxazol (s. d.) liefert.

$\gamma$ -Ketonaldehyd: Benzoylpropionaldehyd  $C_6H_5CO.CH_2CH_2CHO$ , Sdep. 245°.

## 5. Phenylparaffindiketone.

$\alpha$ -Diketone oder *Orthodiketone* entstehen aus ihren Monoximen, den Phenylisonitrosoketonen (vgl. Phenylglyoxal) durch Destillation mit verdünnten Säuren (I, 319) oder durch Erwärmen mit Amylnitrit (B. 21, 2177). Acetylbenzoyl  $C_6H_5.CO.CO.CH_3$ , Sdep. 214°, gelbes, stechend riechendes Oel (B. 21, 2119, 2176).  $\alpha$ -Oximidopropiophenon  $C_6H_5.CO.C:(NOH).CH_3$ , Schmp. 113°, aus Methylbenzoylessigester mit salpetriger Säure.

Diisonitrosoanetholhyperoxyd  $\begin{array}{c} NO-OX \\ CH_3O(H)C_6H_4.C - C.NH_3 \end{array}$ , Schmp. 97°, aus Anethol in Eisessig mit Natriumnitrit (B. 26, R. 891).

$\beta$ -Diketone oder *Metadiketone* entstehen neben Acetophenon 1) durch Spaltung der Benzoylacetessigester (B. 16, 2239), 2) durch Condensation von Säureestern und Ketonen mittelst Natriumaethylat (Claisen, B. 20, 2178). Die Phenyl- $\beta$ -diketone verhalten sich wie die aliphatischen  $\beta$ -Diketone. Sie lösen sich in Aetzalkalien, wodurch sie leicht von anderen Diketonen unterschieden werden können, werden durch Eisenchlorid roth gefärbt und condensiren sich mit Hydroxylamin zu *Isorazolen* (s. d.) (B. 21, 1150), mit Phenylhydrazin zu Pyrazolen (s. d.), wie die Oxymethylen- $\beta$ -ketone. Eingehend ist das Benzoylaceton untersucht.

**Benzoylacetone**, *Acetylacetophenon*  $C_6H_5CO.CH_2COCH_3$ , Schmp.  $60^0$ , Sdep.  $261^0$ , ist mit Wasserdampf leicht flüchtig. Es entsteht aus Benzoylacetessigester, aus Aethylbenzoat und Aceton oder Aethylacetat und Acetophenon mit alkoholfreiem Natriumaethylat. Ueber die Addition von CNH an Benzoylacetone s. B. **27**, 1571; über die Einwirkung von Harnstoff und Guanidin s. J. pr. Ch. [2] **48**, 489. *o*-Nitrobenzoylacetone, Schmp.  $55^0$  (A. **221**, 332).

**Propionyl-, Butyryl-, Isobutyryl-, Valeryl-acetophenon**, Sdep.  $172^0$  (30 mm),  $174^0$  (24 mm),  $170^0$  (26 mm),  $183^0$  (30 mm) (B. **20**, 2181).

**Phenylacetylacetone**  $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.CO.CH_3$ , Sdep.  $266^0$ , entsteht durch Spaltung von Phenylacetylacetessigester (B. **18**, 2137).

$\gamma$ -**Diketone**. **Acetophenonacetone**, *Phenacylacetone*  $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$ , gelbes nicht unzersetzt siedendes Oel; entsteht durch Spaltung von Acetophenonacetessigester (S. 257) (B. **17**, 2756). Als  $\gamma$ -Diketon (I, 318) geht es leicht in Phenylmethyl-furfuran, -thiophen und -pyrrol über.

**Triketone**. Das Monoxim eines Triketons ist das **Isonitrosobenzoylacetone**  $C_6H_5CO.C(NO.H).CO.CH_3$ , Schmp.  $24^0$  (B. **17**, 815).

## 6. Phenylparaffinalkoholsäuren.

**A. Monoxyalkoholsäuren**. Aehnlich wie die aliphatischen Alkoholsäuren entstehen auch Phenylalkoholcarbonsäuren 1) durch Reduction entsprechender Ketonsäuren, 2) aus Aldehyden und Ketonen (B. **12**, 815) durch Anlagerung von Blausäure und Verseifung des  $\alpha$ -Oxysäurenitrils, 3) aus den entsprechenden monohalogensubstituirten Säuren, 4) aus ungesättigten Monocarbonsäuren u. s. w.

$\alpha$ - und  $\beta$ -**Oxysäuren**. **Mandelsäure**, **Phenylglycolsäure**  $C_6H_5.CH(OH).CO_2H$  ist isomer mit den Kresotinsäuren (S. 218) und den Oxymethylbenzoësäuren (S. 227) oder Carbinolbenzoësäuren. Sie enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom und tritt daher wie die Gährungsmilchsäure (I, 329) in einer inactiven spaltbaren und zwei optisch activen Modificationen auf.

**Paramandelsäure**, *inactive Mandelsäure*, Schmp.  $118^0$ , entsteht 1) aus Benzaldehyd, Blausäure und Salzsäure (B. **14**, 239, 1965), 2) aus Benzoylameisensäure (S. 252) durch Reduction mit Natriumamalgam, 3) aus Phenylchloroessigsäure beim Kochen mit Alkalien (B. **14**, 239), 4) aus  $\omega$ -Dibromacetophenon (S. 243) oder Phenylglyoxal (S. 243) durch Einwirkung von Alkalien:  $C_6H_5CO.CHO \rightarrow C_6H_5CH(OH).CO_2H$ .

Die Bildung von Alkohol und Carbonsäure, die sich bei der Einwirkung von Alkalilauge auf Benzaldehyd extramolekular vollzieht (S. 166), geht bei dem Uebergang des Phenylglyoxals in Mandelsäure intramolekular vor sich (vgl. I, 314). Ueber die Bildung der Paramandelsäure aus Links- und Rechtsmandelsäure siehe weiter unten.

100 Th. Wasser lösen 15,9 Th. Paramandelsäure bei  $20^0$ . Durch verdünnte Salpetersäure wird sie zunächst zu Benzoylameisensäure, dann zu Benzoësäure oxydirt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht sie in Phenyllessigsäure (S. 186) mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure in Phenylchlor- oder Phenylbromessigsäure über.



Links- und Rechtsmandelsäure schmelzen bei  $133^{\circ}$ . Sie besitzen dasselbe, aber entgegengesetzte molekulare Drehungsvermögen. Gegen Reagentien verhalten sie sich wie Paramandelsäure. Die Linksmandelsäure, *natürliche Mandelsäure*, entsteht aus Amygdalin (s. d.) beim Erwärmen mit rauchender Salzsäure (1848 Wöhler, A. **66**, 240). Durch Gährung von paramandelsaurem Ammonium mit *Penicillium glaucum* wird die Linksmandelsäure aufgezehrt und es hinterbleibt die Rechtsmandelsäure. Durch einen *Schizomyceten* wird dagegen aus Paramandelsäure die Rechtsmandelsäure erst zerstört und Linksmandelsäure bleibt übrig (Lewkowitsch, B. **17**, 2723). Eine directe Spaltung von Paramandelsäure in Rechts- und Linksmandelsäure kann durch Krystallisation des Cinchoninsalzes bewirkt werden. Mengt man Rechts- und Linksmandelsäure in aquimolekularen Mengen, so entsteht inactive Paramandelsäure. Erhitzt man Rechts- oder Linksmandelsäure im Rohr auf  $160^{\circ}$ , so werden sie in inactive Mandelsäure umgewandelt.

Abkömmlinge der Paramandelsäure: Methyl- und Aethylester, Schmp.  $52^{\circ}$  und  $34^{\circ}$  (B. **28**, 259). Methyläthersäure, Schmp.  $71^{\circ}$ . Dimethylätherester, Sdep.  $246^{\circ}$  (A. **220**, 40). Acetylaethylester, Schmp.  $74^{\circ}$ . Mandelsäurechloralid (I, 335), Schmp.  $82^{\circ}$  (A. **193**, 40). Amid, Schmp.  $131^{\circ}$  (B. **25**, 2212).

Mandelsäurenitril  $C_6H_5.CH(OH).CN$ , farbloses, bei  $-10^{\circ}$  erstarrendes Oel, das bei  $170^{\circ}$  in Blausäure und Benzaldehyd zerfällt. Mit rauchender Salzsäure geht es beim Stehen in das Amid, beim Erhitzen in Phenylchloroessigsäure über (B. **14**, 1967).

p-Brom- und p-Jodmandelsäure schmelzen bei  $117^{\circ}$  und  $133^{\circ}$  (B. **24**, 997; **25**, 3467). o-, m-, p-Nitromandelsäure schmelzen bei  $140^{\circ}$ ,  $119^{\circ}$  und  $126^{\circ}$  (B. **20**, 2203; **22**, 208).

o-Amidomandelsäure, *Hydrindinsäure*  $NH_2[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$  ist in freiem Zustand nicht beständig. Ihr Natriumsalz  $C_8H_8NO_3Na + H_2O$  entsteht durch Reduction von Isatin mit Natriumamalgam, aus seiner concentrirten Lösung scheiden Säuren das

Dioxindol, o-Amidomandelsäurelactam  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \{1\}CH(OH)CO \\ \{2\}NH \end{smallmatrix}$  ab, das sich auch durch Kochen von Isatin und Zinkstaub, Wasser und etwas Salzsäure bildet. Acetyldioxindol, Schmp.  $127^{\circ}$ , geht mit Barytwasser in die o-Acetamidomandelsäure  $CH_3CO[2]NHC_6H_4CH(OH)CO_2H$ , Schmp.  $142^{\circ}$ , über, die auch durch Reduction von Acetylisatinsäure entsteht. Durch Jodwasserstoffsäure oder Natriumamalgam wird sie in Oxindol (s. d.) umgewandelt.

Ein Abkömmling der p-Amidomandelsäure ist der p-Dimethylamido-phenyl-trichloräthylalkohol (S. 177).

o-Oxymandelsäure, syrupöse Masse, aus Salicylaldehyd, Blausäure und aus o-Oxyphenylglyoxylsäure. Ihr Lacton schmilzt bei  $49^{\circ}$  und siedet bei  $237^{\circ}$  (B. **14**, 1317; **17**, 974). p-Methoxymandelsäure, Schmp.  $93^{\circ}$ , aus Anisaldehyd (B. **14**, 1976).

Phenylchloroessigsäure  $C_6H_5.CHCl.CO_2H$ , Schmp.  $78^{\circ}$ , entsteht aus Mandelsäure beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $140^{\circ}$  und aus ihrem Chlorid mit Wasser. Chlorid  $C_6H_5CHCl.COCl$ , Sdep.  $125^{\circ}$  (45 mm), aus Mandelsäure mit  $PCl_5$  (A. **279**, 122).

Phenylbromessigsäure  $C_6H_5.CHBr.CO_2H$ , Schmp.  $83^{\circ}$ . Aethylester, Sdep.  $145^{\circ}$  (10 mm) (B. **24**, 1877), geht mit Cyankalium erhitzt in Diphenylbernsteinsäureester über. Nitril, aus Benzylecyanid und Brom, geht



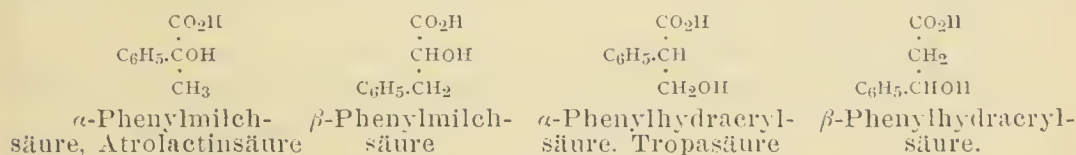
beim Erhitzen für sich in Stilben (s. d.), mit Cyankalium in Stilben oder in Dicyandibenzyl (s. d.), mit alkoholischem Kali in Stilbendicarbonsäure oder Diphenylmaleïnsäure über.

**Phenylamidoessigsäure**  $C_6H_5CH(NH_2).CO_2H$  schmilzt bei  $256^0$  und zerfällt beim Destilliren in  $CO_2$  und Benzylamin. Sie entsteht 1) aus Phenylbromessigsäure mit wässerigem Ammoniak (B. 11, 2002), 2) aus ihrem Nitril beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (B. 13, 383), 3) durch Reduction des Oxims oder des Phenylhydrazons der Benzoylameisensäure (A. 227, 344). Methylester, Schmp.  $32^0$ . Cyclisches Doppelsäureamid (I, 353)  $C_6H_5.CH \begin{smallmatrix} \text{CO}-NH \\ NH-CO \end{smallmatrix} CH.C_6H_5$  schmilzt unter Zersetzung bei  $274^0$  (B. 24, 4149). Nitril, gelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel. Sehr zersetzlich. Es entsteht aus Mandelsäurenitril mit Ammoniak.

Durch Einwirkung von Methylamin, Anilin und ähnlichen Basen auf Phenylbromessigsäure wurden alkylirte und phenylirte Phenylamidoessigsäuren erhalten (B. 15, 2031).

Von den Alhylglycolsäuren möge noch die *p*-Isopropylmandelsäure, aus Cumindehyd, Blausäure und Salzsäure dargestellt, angeführt werden, die mittelst Chinin ebenfalls in ihre activen Isomeren zerlegt wurde (B. 26, R. 89).

**Phenylxypropionsäuren, Phenylmilchsäuren** sind vier Structurisomere denkbar und bekannt, die sämmtlich ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten:

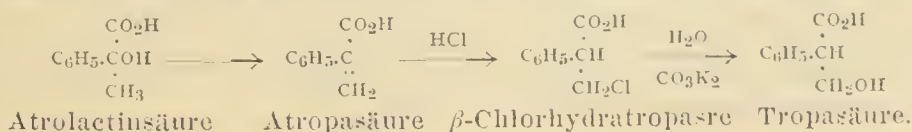


**1. Atrolactinsäure, *α*-Phenylmilchsäure**  $C_9H_{10}O_3 + \frac{1}{2}H_2O$  schmilzt wasserhaltig bei  $90^0$ , wasserfrei bei  $94^0$ . Sie entsteht beim Kochen von *α*-Bromhydratropasäure mit Sodalösung, aus Hydratropasäure (S. 187) mit  $MnO_4K$ , aus ihrem Nitril, dem Additionsproduct von Blausäure an Acetophenon durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (B. 14, 1980). Sie zerfällt mit conc. Salzsäure gekocht in Wasser und Atropasäure.

Der Atrolactinsäure entsprechen die *α*-Chlor- und *α*-Bromhydratropasäure, Schmp.  $73^0$  und  $93^0$ , die aus ihr beim Stehen mit den conc. Halogenwasserstoffsäuren entstehen (A. 209, 3). *α*-Amidohydratropasäure sublimirt bei  $260^0$  ohne zu schmelzen (B. 14, 1981).

**2. Tropasäure, *α*-Phenylhydracrylsäure** ist in einer inactiven, spaltbaren und zwei optisch activen Modificationen bekannt.

Die *inactive Tropasäure*, Schmp.  $117^0$ , entsteht aus den Alkaloïden Atropin und Hyoscyamin beim Erwärmen ( $60^0$ ) mit Barytwasser, neben Tropin (s. d.) (A. 138, 233; B. 13, 254). Synthetisch wurde sie aus Atropasäure, dem Spaltungsproduct der Atrolactinsäure, bereitet, indem man dieselbe mit conc. Salzsäure in *β*-Chlorhydratropasäure umwandelte, die mit Kaliumcarbonatlösung gekocht in inactive Tropasäure übergeht:



Rechts- und Linkstropasäure, Schmp.  $128^{\circ}$  und  $123^{\circ}$ , lassen sich durch fractionirte Krystallisation ihrer Chininsalze trennen, und werden so aus Tropasäure dargestellt. Das schwerer in verdünntem Alkohol lösliche rechtstropasäure Chinin schmilzt bei  $186^{\circ}$ , das linkstropasäure Chinin bei  $178^{\circ}$  (B. 22, 2591).

$\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Bromhypratropasäure schmelzen bei  $87^{\circ}$  und  $93^{\circ}$ .  $\beta$ -Amidohydratropasäure schmilzt bei  $119^{\circ}$  (A. 209, 3).

3.  $\beta$ -Phenylmilchsäure, *Benzylglycolsäure*  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ , Schmp.  $97^{\circ}$ , entsteht aus Phenylacetaldehyd mit Blausäure und Salzsäure und beim Erhitzen von Benzyltartronsäure (S. 258). Mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt zerfällt sie in Phenylacetaldehyd (S. 173) und Ameisensäure (I, 328).

**Phenylalanin**,  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -amidopropionsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$  sublimirt bei langsamem Erhitzen unzersetzt, bei raschem Erhitzen entsteht Phenylaethylanilin und ein cyclisches Doppelsäureamid  $C_6H_5CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{NH} \\ \text{NH} - \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , Schmp.  $290^{\circ}$  (I, 353; II, 246) (A. 219, 188; 271, 169). Es findet sich neben Asparagin (I, 477) in den Keimlingen von *Lupinus luteus* und entsteht auch durch Fäulniss oder durch chemische Spaltung von Eiweiss (I, 560) (B. 16, 1711). Es bildet sich aus seinem Nitril, dem Product der Einwirkung von Ammoniak auf das Nitril der  $\beta$ -Phenylmilchsäure, mit Salzsäure, ferner durch Reduction von  $\alpha$ -Amidozimmtsäure (B. 17, 1623) und von  $\alpha$ -Isonitroso- $\beta$ -phenylpropionsäure (A. 271, 169). Benzoylphenylalanin, Schmp.  $182^{\circ}$ , aus Benzoylamidozimmtsäure durch Reduction (A. 275, 15).

o- und p-Nitrophenylmilchsäure entstehen beim Nitriren von Phenylmilchsäure. Die o-Säure giebt bei der Reduction Oxyhydrocarbostyryl (S. 206, 249)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{[1]CH}_2 - \text{CH.OH} \\ \text{[2]NH} - \text{CO} \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $197^{\circ}$ , die p-Säure: p-Amido- $\beta$ -phenylmilchsäure  $NH_2[4]C_6H_4CH_2 \cdot CH(OH)CO_2H$ , die bei  $188^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt.

o-Oxyphenylmilchsäure, *Salicylmilchsäure*  $HO[2]C_6H_4CH_2CH(OH)CO_2H$ , syrupöse Masse. Sie entsteht aus o-Oxyphenylbrenztraubensäure (S. 254) mit Natriumamalgam (B. 18, 1188). Ihr inneres Phenolalkoholanhydrid ist die Hydrocumarilsäure  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{[1]CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2H \\ \text{[2]O} - \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $118^{\circ}$ , das Reductionsproduct der Cumarilsäure (A. 216, 166). p-Oxyphenylmilchsäure schmilzt wasserfrei bei  $144^{\circ}$ . Sie entsteht aus p-Amidophenylalanin mit überschüssiger salpetriger Säure (A. 219, 226).

p-Nitrophenylalanin  $NO_2[4]C_6H_4CH_2 \cdot CH(NH_2)CO_2H$  zersetzt sich bei  $240^{\circ}$ . Es wird durch Nitriren von Phenylalanin erhalten.

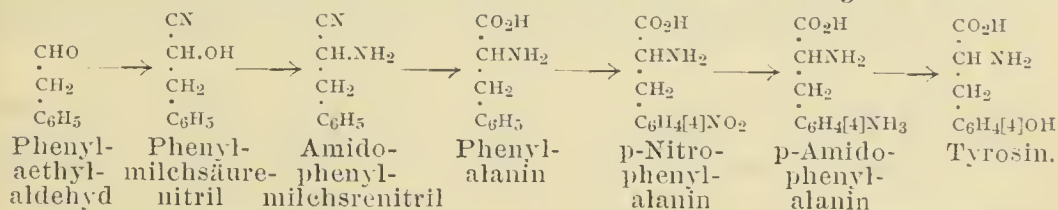
p-Amidophenylalanin  $NH_2[4]C_6H_4CH_2 \cdot CH(NH_2)CO_2H$  entsteht aus p-Nitrophenylalanin und p-Nitrophenyl- $\alpha$ -nitroacrylsäure durch Reduction.

**Tyrosin**, p-Oxyphenylalanin  $HO[4]C_6H_4CH_2CH(NH_2)CO_2H$ , Schmp.  $235^{\circ}$ . Es findet sich in der Leber bei gestörter Function, in der Milz, Pankreasdrüse und in altem Käse (*tyros*). Es entsteht aus vielen thierischen Substanzen, wie Harn, Haaren, Eiweiss beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure, beim Schmelzen mit Kali oder durch Fäulniss neben Leucin, Asparaginsäure u. a. m. (I, 560). Künstlich wurde es aus p-Amidophenylalanin mit der aequimolekularen Menge salpetriger Säure erhalten.



Geschichte. Entdeckt wurde das Tyrosin von Liebig, der es 1846 durch Schmelzen von frisch bereitetem Käse mit Kali erhielt (A. 57, 127; 62, 269). Der Aufbau des Tyrosins, vom Phenylacetaldehyd ausgehend, gelang 1883 E. Erlenmeyer sen. und Lipp (A. 219, 161).

Aufbau des Tyrosins: *Phenylacetaldehyd* (S. 173) giebt mit Blausäure *Phenylmilchsäurenitril*, das sich mit Ammoniak zu dem Nitril des *Phenylalanins* umsetzt. Letzteres geht mit Salzsäure in *Phenylalanin* über, aus dem durch Nitriren p-Nitrophenylalanin entsteht. Behandelt man das Reductionsproduct des p-Nitrophenylalanins, das p-*Amidophenylalaninchlorhydrat*, mit der äquimolekularen Menge salpetriger Säure, so liefert es *Tyrosin*:



Eigenschaften und Verhalten. Es löst sich in 150 Theilen kochenden Wassers und krystallisirt in feinen seideglänzenden Nadeln; in Alkohol ist es sehr schwer löslich, in Aether unlöslich. Beim Kochen der wässrigen Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht ein gelber Niederschlag, der nach Zugabe von viel Wasser versetzter rauchender Salpetersäure beim Aufkochen dunkelroth gefärbt wird (empfindliche Reaction). Als Amidosäure verbindet sich Tyrosin mit Säuren und Basen zu Salzen. Auf 270° erlitzt zerfällt es in CO<sub>2</sub> und Oxyphenyläthylamin C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH).CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>. Mit KOH geschmolzen zerfällt es in Paraoxybenzoësäure, NH<sub>3</sub> und Essigsäure; durch Fäulniss entsteht Hydroparacumarsäure (S. 219), durch salpetrige Säure p-Oxyphenylmilchsäure (A. 219, 226).

4. *β-Phenylhydracrylsäure*, gew. *Phenylmilchsäure* C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, Schmp. 93°, entsteht aus *β-Bromhydrozimmtsäure* beim Kochen mit Wasser (A. 195, 138) und durch Reduction von Benzoylessigester, sowie von *α-Chlor-β-phenylhydracrylsäure*, dem Additionsproduct von ClOH an Zimmtsäure, mit Natriumamalgam. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie, ähnlich den aliphatischen *β-Oxysäuren* (I, 335), schon bei 190° in Wasser und Zimmtsäure neben wenig Styrol. Beim Zusammenbringen mit conc. Halogenwasserstoffsäuren geht sie in *β-Halogenhydrozimmtsäuren* (s. u.) über.

o-, m-, p-Nitrophenyl-milchsäure oder -*hydracrylsäure* NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(OH).CH<sub>2</sub>.CO<sub>2</sub>H, Schmp. 126°, 105°, 132°. Die drei Isomeren entstehen aus den drei Nitro-*β-bromhydrozimmtsäuren* (s. u.) durch Behandlung mit Natriumcarbonat, wobei in der Kälte zugleich o-, m-, p-Nitrophenyl-milchsäurelacton, -*hydracrylsäurelacton*  $\begin{array}{c} \text{O} \text{---} \text{CO} \\ | \quad \quad | \\ \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}.\text{CH}_2 \end{array}$ , Schmp. 124°, 98°, 92°, gebildet werden, die einzigen bekannten *β-Lactone* (B. 17, 595).

Die o-Nitrophenylmilchsäure bildet sich auch aus dem o-Nitromilchsäurealdehyd (S. 242) durch Oxydation mit Silberoxyd (B. 16, 2206). Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 190° geht sie in o-Nitrozimmtsäure über. Ihr Lacton zerfällt beim Kochen mit Wasser in CO<sub>2</sub> und o-Nitrostyrol. Durch Reduction der o-Nitrophenylhydracrylsäure entsteht *β-Oxyhydrocarbostyrol* (S. 206, 248).



Durch Erhitzen der drei Nitrosäuren mit alkoholischem Chlorzink entstehen nicht ihre Lactone, sondern ihre Ester (B. 17, 1659).

$\beta$ -Chlor-, Brom-, Jodhydrozimmtsäure  $C_6H_5.CHX.CH_2CO_2H$  schmelzen bei  $126^0$ ,  $137^0$  und  $120^0$ . Sie entstehen aus Zimmtsäure oder  $\beta$ -Phenylacrylsäure durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren in Wasser oder Eisessig (B. 11, 1221) und aus  $\beta$ -Phenylhydracrylsäure (s. d.). Beim Erhitzen oder beim Kochen mit Wasser zerfallen die freien Säuren, indem zunächst  $\beta$ -Oxysäuren entstehen (S. 249), in Halogenwasserstoff und Zimmtsäure; beim Neutralisiren mit kohlensauen Alkalien werden sie schon in der Kälte in Halogenwasserstoff,  $CO_2$  und Styrol  $C_6H_5.CH:CH_2$  gespalten.

o-, m-, p-Nitro- $\beta$ -bromhydrozimmtsäure  $NO_2C_6H_4CHBr.CH_2.CO_2H$  entstehen durch Addition von Bromwasserstoff in Eisessig an die drei Nitrozimmtsäuren (B. 17, 596, 1494) (s. auch Nitrophenylmilchsäurelactone S. 249).

$\beta$ -Amidohydrozimmtsäure  $C_6H_5.CH(NH_2)CH_2CO_2H$ , Schmp.  $120^0$  (B. 17, 1498; A. 200, 97).

$\gamma$ - und  $\delta$ -Oxysäuren. Von den Phenyloxybuttersäuren an sind  $\gamma$ -Oxysäuren bekannt, die leicht in Lactone übergehen.

$\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -oxybuttersäure  $C_6H_5.CH(OH).CH_2.CH_2.CO_2H$ , Schmp.  $75^0$ , zerfällt schon bei  $65$ — $70^0$  langsam in Wasser und ihr Lacton, Schmp.  $37^0$ , Sdep.  $306^0$ . Sie entsteht aus  $\beta$ -Benzoylpropionsäure (S. 266) (B. 15, 889) und aus Phenylbrombuttersäure. Ihr Lacton bildet sich beim Kochen von Phenylisocrotonsäure und von Phenylparaconsäure mit verdünnter Schwefelsäure (A. 228, 178).

$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxyvaleriansäure, nur als flüssiges Lacton beständig (B. 17, 73).

$\delta$ -Phenyl- $\gamma$ -oxyvaleriansäure, Schmp.  $101^0$ , Lacton Schmp.  $33^0$  (A. 268, 94).

$\beta$ -Benzyl- $\gamma$ -oxyvaleriansäure, Schmp.  $75^0$ , Lacton Schmp.  $86^0$  (A. 254, 215), aus Benzallaevulinsäure.

$\alpha$ -Benzyl- $\delta$ -oxyvaleriansäure (B. 24, 2447).

**B. Dioxyalkoholsäuren** werden hauptsächlich durch Oxydation von Phenylolefincarbonsäuren mit Kaliumpermanganat erhalten (A. 268, 44; 283, 338). Die beiden denkbaren Phenylglycerinsäuren sind bekannt.

Atroglycerinsäure,  $\alpha$ -Phenylglycerinsäure  $CH_2OH.C(C_6H_5)(OH).CO_2H$ , Schmp.  $146^0$ , entsteht aus  $\alpha,\beta$ -Dibromhydratropasäure beim Kochen mit überschüssigen Alkalien und aus Benzoylcarbinol mittelst Blausäure und Salzsäure (B. 16, 1292). Sie zerfällt in der Hitze in  $CO_2$  und Phenylacetaldehyd.

Dibromhydratropasäure  $CH_2Br.C(C_6H_5)Br.CO_2H$ , Schmp.  $115^0$ , aus Atropasäure mit Brom. Sie zerfällt beim Kochen mit Wasser in Acetophenon,  $CO_2$  und  $HBr$ .

**Styicerinsäure**,  $\beta$ -Phenylglycerinsäure  $C_6H_5.CHOH.CHOH.CO_2H$ , Schmp.  $141^0$  unter Zersetzung (A. 268, 37), wurde aus ihrem Dibenzoyl ester, dem Einwirkungsproduct von Silberbenzoat auf Zimmtsäuredibromid, durch Verseifen mit alkoholischem Kali und aus Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure mit Alkalien oder durch Oxydation von Zimmtsäure mit  $MnO_4K$  dargestellt. Sie zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in  $CO_2$  und Phenylacetaldehyd. Mit Bromwasserstoffsäure geht sie in Phenyl- $\beta$ -brommilchsäure über (B. 16, 1289). Dibenzoylsäure, Schmp.  $187^0$ . Dibenzoylmethylester, Schmp.  $113^0$ . Dibenzoylaethylester, Schmp.  $109^0$  (B. 12, 538).

p-Nitrophenylglycerinsäure, Schmp.  $167^0$ , entsteht aus p-Nitrophenylglycidsäure. o-Amidophenylglycerinsäure, Schmp.  $218^0$ .

**Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ , Schmp.  $56^\circ$ , wasserfrei Schmp.  $86^\circ$ , entsteht aus Zimmtsäure und unterchloriger Säure. Mit Natriumamalgam behandelt geht sie in Phenylmilchsäure, mit Alkalien in Phenylglycidsäure und in Phenylglycerinsäure, mit rauchender Salzsäure in Phenyldichlorpropionsäure über (B. 22, 3140).

**Phenyl- $\alpha$ -brommilchsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  schmilzt wasserfrei bei  $125^\circ$ , entsteht aus Phenyldibrompropionsäure beim Kochen mit Wasser (B. 13, 310). Sie wurde mittelst Cinchonin in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. 24, 2831).

**Phenyl- $\alpha$ -jodmilchsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CHI}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  schmilzt bei  $137^\circ$  unter Zersetzung, entsteht aus Zimmtsäure mit wässriger Chlorjodlösung (B. 19, 2464). *o*- und *p*-Nitrophenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure, Schmp.  $119^\circ$  und  $165^\circ$ . Die *o*-Verbindung giebt mit Natriumamalgam Indol (B. 13, 2261; 19, 2646). *o*-Nitrophenyl- $\alpha$ -brommilchsäure, Schmp.  $145^\circ$  (B. 17, 219).

**Phenyl- $\alpha$ -amidomilchsäure, Phenylserin**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  zersetzt sich wasserfrei bei  $119^\circ$ , entsteht aus dem mit Natronlauge erhaltenen Condensationsproduct von Benzaldehyd und Glycocol durch Säuren (A. 284, 46).

**Phenyl- $\beta$ -chlormilchsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $141^\circ$ , und **Phenyl- $\beta$ -brommilchsäure** entstehen aus Phenylglycerinsäure mit rauchenden Halogenwasserstoffsäuren (B. 16, 1290). *o*- und *p*-Nitrophenyl- $\beta$ -chlormilchsäure, Schmp.  $125^\circ$  und  $167^\circ$ , aus den entsprechenden Glycidsäuren mit rauchender Salzsäure (B. 19, 2646). *o*-Nitrophenyl- $\beta$ -brommilchsäure, Schmp.  $135^\circ$  (B. 17, 221).

**Zimmtsäuredichlorid,  $\alpha,\beta$ -Dichlorhydrozimmtsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $163^\circ$ , entsteht aus Zimmtsäure mit Chlor in  $\text{CS}_2$  und aus Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure mit rauchender Salzsäure (B. 14, 1867).

**Allozimmtsäuredichlorid**, zähes Oel, mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten spaltbar (B. 27, 2041).

**Zimmtsäuredibromid,  $\alpha,\beta$ -Dibromhydrozimmtsäure**, Schmp.  $195^\circ$ , giebt beim Kochen mit Wasser  $\text{CO}_2$ , Phenylacetaldehyd, Zimmtsäure und Phenyl- $\alpha$ -brommilchsäure. Sie wurde mittelst Strychnin in zwei optisch active Componenten zerlegt (B. 26, 1664). Methylester Schmp.  $117^\circ$ , Aethylester Schmp.  $69^\circ$  (B. 22, 1181).

**Allozimmtsäuredibromid**, Schmp.  $91$ — $93^\circ$ , mittelst Cinchonin in zwei optisch active Componenten spaltbar (B. 27, 2039). Methylester Schmp.  $52$ — $53^\circ$ .

*o*- und *p*-Nitro- $\alpha,\beta$ -dibromhydrozimmtsäure, Schmp.  $180^\circ$  und  $217^\circ$ . *o*- und *p*-Aethylester, Schmp.  $71^\circ$  und Schmp.  $110^\circ$  (A. 212, 151).

**Phenylglycidsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  wird als bei  $0^\circ$  erstarrendes Oel aus dem Natriumsalz abgeschieden. Sie entsteht aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorphenylmilchsäure mit Alkalien, sowie durch Condensation von Benzaldehyd mit Chloressigester (A. 271, 137). Die Phenylglycidsäure ist sehr unbeständig. Sie zerfällt leicht in  $\text{CO}_2$  und Phenylacetaldehyd, beim Kochen mit Wasser entsteht ausserdem Phenylglycerinsäure. Aus den optisch activen Phenyl- $\alpha$ -brommilchsäuren wurden die optisch activen Phenylglycidsäuren in Form ihrer Natriumsalze erhalten.

**Nitrophenylglycidsäure**  $\text{NO}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}\begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}\text{CHCO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ , Schmp.  $94^\circ$ , wasserfrei Schmp.  $125^\circ$ , aus *o*-Nitrophenylmilchsäure mit alkoholischem Kali, und aus *o*-Nitrophenylmilchsäureketon mit Natriumhypochlorit (A. 284, 135).



Sie zerfällt beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und *Indigo*. Beim Kochen mit Wasser giebt sie Anthranil und Anthroxanaldehyd (S. 244) (B. 19, 2649).

p-Nitrophenylglycidsäure schmilzt unt. Zers. bei  $186^\circ$  (B. 19, 2644).

**C. Trioxyalkoholsäuren.**  $\gamma$ -Phenyltrioxybuttersäure  $\text{C}_6\text{H}_5[\text{CH.OH}]_3\text{CO}_2\text{H}$  geht leicht in das bei  $115\text{--}117^\circ$  schmelzende Lacton über, das bei der Reduction Phenyltetrose (S. 242) giebt. Die  $\gamma$ -Phenyltrioxybuttersäure wird von dem Dibromid des Zimmtaldehydcyanhydrins ausgehend erhalten (B. 25, 2556).

## 7. Phenylparaffinaldehydcarbonsäuren.

Wie bei den aliphatischen ungesättigten Ketolen (I, 312), Oxyolefin-carbonsäuren (I, 356) und Oxyketoncarbonsäuren (I, 470) auseinandergesetzt wurden, bilden sich sog. Oxymethylenverbindungen bei der Condensation von Aceton, Essigester, Acetessigester und anderen Körpern mit Ameisenester bei Gegenwart von Natriumaethylat. Da sich diese Verbindungen in mancher Hinsicht wie Aldehyde verhalten, so nahm man ursprünglich in ihnen die Aldehydgruppe an und erst der ausgesprochen säureartige Charakter hat dazu geführt, sie als *Oxymethylenverbindungen* (I, 312) aufzufassen. Sehr bemerkenswerth ist die Entstehung zweier isomerer Ester bei der Condensation von Phenylessigester und Ameisenester durch Natriumaethylat. Beide Ester liefern mit Phenylhydrazin dieselben Verbindungen. Der eine Ester ist flüssig, der andere fest. Der feste Ester unterscheidet sich von dem flüssigen durch seinen ausgesprochen sauren Charakter, er geht beim Erhitzen in den flüssigen über. Der flüssige Ester verwandelt sich beim Auflösen in Natriumcarbonat in den festen. Demnach sieht man in dem flüssigen Ester den wahren Phenylformylessigester, in dem festen den Oxymethylenessigester (B. 28, 771).

**Phenylformylessigsäureaethylester**  $\text{CHO.CH}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , flüssig, Sdep.  $144^\circ$  (16 mm), wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt.

**Oxymethylenphenylessigsäureaethylester**  $\text{CH}(\text{OH})\text{:C}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  schmilzt bei  $70^\circ$ , dabei in den flüssigen isomeren Ester übergehend.

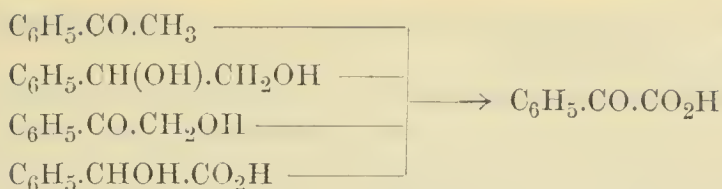
## 8. Phenylparaffinketoncarbonsäuren.

Man kann die Phenylketoncarbonsäuren wie die aliphatischen Ketoncarbonsäuren in  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -Ketoncarbonsäuren eintheilen und in jeder dieser Gruppen Untergruppen bilden, je nachdem die Ketongruppe unmittelbar mit dem Benzolkern verbunden ist oder nicht.

**A.  $\alpha$ -Ketoncarbonsäuren** entstehen durch Oxydation 1) von Ketonen, 2) von Glycolen, 3) von Ketonalkoholen, 4) von Alkoholkarbonsäuren, kernsynthetisch 5) aus den Cyaniden der Säureradicalen durch Verseifung mit kalter conc. Salzsäure, 6) aus Benzolen durch Einwirkung von Chloroxalsäureestern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (B. 20, 2045).

**Phenylglyoxylsäure, Benzoylameisensäure**  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO.CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $65^\circ$ , isomer mit den Phtalaldehydsäuren, entsteht durch Oxydation von Acetophenon mit Ferricyankalium (B. 20, 389), von Phenylglycol, Benzoylcarbinol und Mandelsäure mit Salpetersäure:





Zuerst wurde sie kernsynthetisch durch Verseifen des Benzoylcyanides, ihres aus Benzoylchlorid und Quecksilber- oder Silbercyanid dargestellten Nitrils, erhalten (Claisen). Ihr Aethylester entsteht durch Einwirkung von Chloroxalsäureester auf Quecksilberdiphenyl, oder auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Die Phenylglyoxylsäure ist in Wasser leicht löslich. Sie zerfällt beim Destilliren in CO und Benzoësäure, zum geringeren Theil in CO<sub>2</sub> und Benzaldehyd. Mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure versetzt, wird sie tiefroth, später blauviolett gefärbt; ähnlich reagiren alle Derivate der Säure, auch *Isatin* (s. u.).

Als Ketonsäure verbindet sich die Phenylglyoxylsäure mit Natriumbisulfit und mit Blausäure (s. Phenyltartronsäure). Mit Natriumamalgam wird sie zu Mandelsäure, mit Jodwasserstoffsäure zu  $\alpha$ -Toluylsäure reducirt.

Methylester Sdep. 247°. Aethylester Schmp. 257°.  $\alpha$ -Amid Schmp. 90°.  $\beta$ -Amidhydrat  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , Schmp. 64°.  $\gamma$ -Amid Schmp. 134° (B. 12, 633; 20, 397). Anilid Schmp. 63°, aus  $\gamma$ -Benzilmonoxim mit PCl<sub>5</sub>.

Benzoylcyanid  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CN}$ , Schmp. 32°, Sdep. 207°, entsteht bei der Destillation von Benzoylchlorid mit Cyanquecksilber und Isonitrosoacetophenon (S. 243) mit Acetylchlorid (B. 20, 2196). Natrium in absolutem Aether verwandelt es in Polybenzoylcyanid  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2)_x$ , Schmp. 95° (J. pr. Ch. [2] 39, 260). Durch Alkalien wird das Benzoylcyanid in Benzoësäure und Cyankalium gespalten, mit conc. Salzsäure geht es in Benzoylameisensäure über. Chlorisonitrosoacetophenon, *Benzoylformoximsäurechlorid*  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{:NOH})\text{Cl}$ , Schmp. 131°, aus Isonitrosoacetophenon (S. 243) durch Chloriren (B. 26, R. 313).

Phenylhydrazinmethylen-carbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{NH} \end{smallmatrix})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Das Hydrazinsalz schmilzt bei 119°. Di-phenylglyoxylsäurehydrazon  $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:N})\text{CO}_2\text{H} \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:N})\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$ . Der Diaethylester schmilzt bei 138° (J. pr. Ch. 44, 567).

Phenylglyoxylsäurephenylhydrazon, Schmp. 153° (A. 227, 341).

( $\beta$ -), Syn-Phenylglyoxylsäureoxim, Schmp. 147°. ( $\alpha$ -), Anti-Phenylglyoxylsäureoxim, Isonitrosophenylelessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NOH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 128° (B. 24, 42). Methylester Schmp. 138°. Dimethylester Schmp. 56° (B. 16, 519). Benzoylcyanidoxim  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NOH})\text{CN}$ , Schmp. 129° (B. 24, 3504), aus Benzyleyanid mit Amylnitrit und Natrium, oder salpetriger Säure und Natriumaethylat (A. 250, 163).

Substituirte Benzoylameisensäuren. o- und p-Brombenzoylameisensäure, Schmp. 93–103° und Schmp. 108° (B. 25, 3298 und 28, 259).

o-Nitrobenzoylameisensäure  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ , Schmp. 47°, wasserfrei Schmp. 122°. Amid Schmp. 199°. Nitril Schmp. 54° (B. 23, 1577). Oxim giebt mit Wasser CO<sub>2</sub> und o-Nitrobenzonitril, mit Alkali gekocht Salicylsäure (B. 26, 1252). Sie bildet zwei isomere Phenylhydrazone (B. 23, 2080).

m-Nitrobenzoylameisensäure, Schmp. 77°. Amid Schmp. 151°. Nitril 230° (145 mm) (B. 14, 1186).

o-Amidobenzoylameisensäure, *Isatinsäure* entsteht aus der o-Nitrobenzoylameisensäure durch Reduction mit Eisenvitriol und Natronlauge und aus Isatin mit Alkalien. Aus ihrem Bleisalz mit H<sub>2</sub>S abgeschieden und unter stark vermindertem Druck bei niedriger Temperatur eingedampft bildet sie ein weisses Pulver. Beim Erwärmen der Lösung geht sie sogleich in ihr Lactam oder Lactim über, in das

**Isatin**, *Isatinsäurelactam*  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CO.CO \\ [2]NH \end{Bmatrix}$  oder *Isatinsäurelactim*  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CO \\ N \end{Bmatrix} \geq C.OH (?)$ , Schmp. 201°, das zuerst durch Oxydation von Indigo erhalten wurde. Es bildet orangerothe Prismen. In Actzalkalien löst es sich unter Bildung von Salzen. Die anfangs violette Lösung wird bald gelb durch Entstehung von isatinsäuren Salzen. Das Isatin verhält sich zugleich wie ein Keton.

Seine anderen Bildungsweisen und seine Derivate sind später bei den Hydroindolabkömmlingen abgehandelt. Man bezeichnet die auf die Lactamformel zurückführbaren Isatinderivate als Pseudo- oder  $\eta$ -Derivate oder n-Derivate, d. h. diejenigen, bei denen die neueingetretene Gruppe am Stickstoff steht, im Gegensatz dazu führt man die wahren Isatinderivate auf die Lactimformel zurück, weil dem freien Isatin die Lactimformel zuzukommen scheint.

Acetylisatinsäure  $CH_3CO.NH[2]C_6H_4CO.CO_2H$ , Schmp. 160°, entsteht aus Acetyl- $\eta$ -isatin (s. d.) durch Behandeln erst mit Alkalien, dann mit Säuren. Benzoylisatinsäure, Schmp. 188°, aus Benzoyltetrahydrochinolin durch Oxydation mit MnO<sub>4</sub>K (B. 24, 772).

Acetylisatin  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CO.CO \\ [2]N < COCH_3 \end{Bmatrix}$  Schmp. 141°. Benzoylisatin Schmp. 206°.

Anthroxansäure  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]C > CO_2H \\ [2]N > O \end{Bmatrix} (?)$ , Schmp. 190°, entsteht durch Oxydation von Anthroxanaldehyd (S. 244) mit MnO<sub>4</sub>K (B. 16, 2222).

p-Dimethylamidophenylglyoxylsäureester  $(CH_3)_2N.C_6H_4CO.CO_2C_2H_5$ , Schmp. 187°, aus Dimethylanilin und Aethylloxalsäurechlorid (B. 10, 2081).

o-Oxyphenylglyoxylsäure, Schmp. 43°, aus Isatinsäure (B. 26, 221). Veratroylcarbonsäure  $(CH_3O)_2[3,4]C_6H_3CO.CO_2H$ , Schmp. 138°, und Piperonylcarbonsäure  $(CH_2O)_2[3,4]C_6H_3CO.CO_2H$ , Schmp. 148°, wurden durch Oxydation von Anethol, von Isoeugenolmethyläther und von Isosafrol (B. 24, 3488) erhalten.

Homologe Phenylglyoxylsäuren. Von der m-Tolylglyoxylsäure leitet sich das sog. Methylisatin  $CH_3[5]C_6H_3 \begin{Bmatrix} [1]CO.CO \\ [2]NH \end{Bmatrix}$ , Schmp. 184°, ab, das aus p-Methylisatin-p-tolylimid, Schmp. 259°, dem Product der Einwirkung von Dichloressigsäure auf p-Toluidin, durch Kochen mit Salzsäure entsteht (B. 16, 2262; 18, 198).

p-Tolylglyoxylsäure . . .	Schmp. 96° (B. 14, 1750; 20, 2049).
(p-) [2,5]-Xylglyoxylsäure . . .	" 70—80° (J. pr. Ch. [2] 43, 144).
(m-) [2,4]-Xylglyoxylsäure . . .	" 85° (J. pr. Ch. [2] 41, 485).
(o-) [2,3]-Xylglyoxylsäure . . .	" 92° (B. 20, 1766).
Mesitylglyoxylsäure . . .	" 112—116°
[2,4,5]-Pseudocumylglyoxylsäure . . .	" 75°

2,3,4,6- u. 2,3,5,6-Tetramethylphenylglyoxylsäure (B. 19, 233; 20, 3099).

Phenylbrenztraubensäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  schmilzt bei  $154^0$  unter Entwicklung von  $CO_2$ . Sie entsteht aus  $\alpha$ -Benzoylamidozimmtsäure (A. 275, 8) beim Kochen mit Alkalilauge oder Salzsäure, aus Phenylöxalessigester durch Kochen mit verdünnter  $SO_4H_2$  (A. 271, 163).

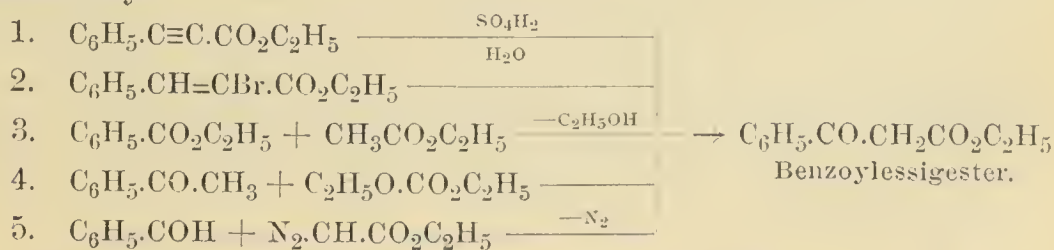
o-Oxyphenylbrenztraubensäure  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  entsteht, ähnlich der Phenylbrenztraubensäure, aus  $\alpha$ -Benzoylamido-o-oxyzimmtsäure und Natronlauge. Beim Kochen mit Säuren geht sie in ihr Lacton, das  $\alpha$ -Oxo-hydroecumarin  $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} HCH_2 \cdot CO \\ | \\ 121O - CO \end{smallmatrix} \right.$  (?), Schmp.  $152^0$ , über (B. 18, 1187).

**B. Phenyl- $\beta$ -ketoncarbonsäuren** entstehen: 1) durch einen der Acetessigesterbildung ähnlichen Condensationsvorgang aus Benzoösäure- und Fettsäureestern, Acetophenon und Kohlensäureester unter Abspaltung von Alkohol bei Gegenwart von Natriumalkoholat (s. u. Benzoylessigester); 2) durch Einführung von Alkoholradicalen mit Chloriden, wie Benzylchlorid, in Acetessigester (s. u. Benzylacetessigester); 3) durch Einwirkung von Benzaldehyden auf Diazoessigester (s. u. Benzoylessigester).

Mit Hydroxylamin geben sie Oximanhydride, Lactoxime oder Isoxazolone, mit Hydrazin und Phenylhydrazin: Hydrazinanhydride, Lactazame oder Pyrazolone.

**Benzoylessigsäure**  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  schmilzt bei  $103^0$  unter Zersetzung in  $CO_2$  und Acetophenon, in derselben Weise zerfällt sie beim Kochen mit verdünnten Säuren. Sie wird durch Verseifen ihres Aethylesters mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Durch Eisenchlorid wird sie violettroth gefärbt.

**Benzoylessigester**  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , Sdep.  $148^0$  (11 mm). Bildungsweisen: 1) Er wurde zuerst aus Phenylpropioisäureester durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser erhalten (B. 17, 66). 2) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf  $\alpha$ -Bromzimmtsäureester (B. 19, 1392). 3) Am leichtesten gewinnt man ihn aus Benzoösäureaethylester und Essigsäureester durch Einwirkung von trockenem Natriumaethylat oder Natrium (B. 20, 653, 2179). 4) In geringer Menge entsteht der Ester auch aus Acetophenon und Kohlensäureester mit Natriumaethylat. 5) Aus Diazoessigester und Benzaldehyd:



Der Benzoylessigester ist unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig (A. 282, 155), er riecht nach Acetessigester. Er giebt 1) mit Hydrazin: 3-Phenylpyrazolon, 2) mit Phenylhydrazin: Diphenylpyrazolon, 3) mit Hy-



droxylamin: Phenylisoxazon, 4) mit Harnstoff: Phenyluracil, 5) mit Guanidin: Imidophenyluracil, 6) mit salpetriger Säure: das Oxim, 7) mit Diazobenzolchlorid: das Phenylhydrazon des Benzoylglyoxylsäureesters (S. 257), 8) mit  $\text{PCl}_5$ :  $\beta$ -Chlorzimmtsäurechlorid, 9) mit  $\text{SOCl}_2$ : Monochlorbenzoylessigester (B. 26, R. 17). Seine Natriumverbindung giebt mit Jod: Dibenzoylbernsteinsäureester, mit Halogenalkylen: homologe Benzoylessigester und auch durch Säureradiale sind die Wasserstoffatome der  $\text{CH}_2$  Gruppe schrittweise ersetzbar.

Amid Schmp.  $112^\circ$  (A. 266, 332). Anilid Schmp.  $107^\circ$  (A. 245, 374).

Benzoylacetonitril,  $\omega$ -Cyanacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CN}$ , Schmp.  $80^\circ$ , entsteht aus Benzoylcyanessigester (S. 258) beim Kochen mit Wasser, aus Natriumoxymethylenacetophenon mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge (B. 24, 133) und aus Imidobenzoylacetonitril oder Imidobenzoylmethylcyanid mit Salzsäure.

Imidobenzoylcyanmethyl  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{:NH})\text{CH}_2\text{CN}$ , Schmp.  $86^\circ$ , entsteht durch Einwirkung von Natrium auf eine trockene ätherische Lösung von Benzonitril und Cyanmethyl oder Acetonitril (B. 22, R. 327). Mit Hydroxylaminchlorhydrat geht es unter Ersatz der Imido- durch die Oximidogruppe und Addition der letzteren an die Cyangruppe in Phenylisoxalonimid

$\text{C}_6\text{H}_5\cdot\overset{\text{N}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{:NH})$  Schmp.  $111^\circ$ , über (B. 26, R. 272).

p-Nitrobenzoylessigsäure schmilzt bei  $135^\circ$  unter Zerfall in  $\text{CO}_2$  und p-Nitroacetophenon, entsteht aus p-Nitrophenylpropionssäureester mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , während der o-Ester in den isomeren Isatogensäureester umgewandelt wird (B. 17, 326). Methyl- und Aethylester schmelzen bei  $106^\circ$  und  $74^\circ$ .

Methylbenzoylessigester, Sdep.  $226^\circ$  (225 mm), giebt mit salpetriger Säure:  $\alpha$ -Isonitrosopropiophenon (B. 21, 2119). Aethyl- und Diaethylbenzoylessigester, Sdep.  $210^\circ$  (90 mm) und  $223^\circ$  (150 mm). Allylbenzoylessigester, Sdep.  $220^\circ$  (100 mm). Benzoyltrimethylenearbonsäure, Schmp.  $148^\circ$ , zerfällt bei höherer Temperatur in  $\text{CO}_2$  und Benzoyltrimethylen (S. 6, 179) (B. 16, 2128, 2136).

2,5-Dinitrophenyl- und 2,4,6-Trinitrophenylacetessigester, Schmp.  $94^\circ$  und  $98^\circ$ , entstehen durch Einwirkung von 2,5-Dinitrochlorbenzol und von 2,4,6-Trinitrochlorbenzol (S. 52) auf Natriumacetessigester (A. 220, 131; B. 22, 990; 23, 2720).

Benzylacetessigester  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH} < \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$ , Sdep.  $276^\circ$ , entsteht aus Natriumacetessigester mit Benzylchlorid (A. 204, 179) und giebt durch Ketonspaltung: Benzylaceton (B. 15, 1875) (S. 179), durch Säurespaltung: Phenylpropionsäure (S. 187).

D.  $\gamma$ -Ketoncarbonsäuren.  $\beta$ -Benzoylpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $116^\circ$ , entsteht 1) durch Condensation von Benzol und Bernstein-säureanhydrid mit Aluminiumchlorid (B. 20, 1376), 2) durch Reduction von  $\beta$ -Benzoylacrylsäure (S. 284), 3) aus Benzoylisobernsteinsäure (S. 259) durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$ , 4) aus Phenacylbenzoylessigester durch Ketonspaltung, 5) aus Blausäureadditionsproducten des Zimmtaldehyds durch Verseifen mit Salzsäure (B. 28, 1724):



Durch Reduction geht die  $\beta$ -Benzoylpropionsäure in  $\gamma$ -Phenylbutyrolacton, durch  $\text{P}_2\text{S}_5$  in Phenylthiophen (B. 19, 553) über (vgl. Laevulinsäure I, 374). Sie giebt zwei isomere Oxime, Schmp.  $129^\circ$  und  $92^\circ$  (B. 25, 1932).

**$\alpha$ -Phenyllaevulinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $126^\circ$ , entsteht aus Phenylacetbernsteinsäureester (B. 17, 72; 18, 790).  **$\beta$ -Benzyllaevulinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $98^\circ$ , aus  **$\beta$ -Benzallaevulinsäure** (A. 254, 202), s. Benzalangelicalacton.  **$\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -acetylbuttersäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $83^\circ$ , aus Phenyldihydroresorcin mit Alkalien oder Säuren (B. 26, 2057).

**9. Phenyl-alkoholketoncarbonsäuren.** **Benzoylglycolsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $125^\circ$  (B. 16, 2133). **Phenyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxybuttersäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $125^\circ$ , entsteht aus ihrem Trichlorid, dem Chloralacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{CCl}_3$ , Schmp.  $76^\circ$  (B. 26, 557).

**10. Diketonicarbonsäuren.** **Benzoylglyoxylsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Von dieser Säure sind das  $\alpha$ -Oxim und das  $\alpha$ -Phenylhydrazon des Aethyl-esters aus Benzoylessigester (S. 255) mit salpetriger Säure (B. 16, 2133) und mit Diazobenzolchlorid (B. 21, 2120) erhalten worden: **Benzoylisonitrosoessigester**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{:NOH})\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $121^\circ$ . **Benzoyl- $\alpha$ -phenylhydrazonglyoxylsäureester**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $65^\circ$ .

**Chinisatinsäure**,  **$o$ -Amidobenzoylglyoxylsäure**  $\text{NH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  geht bei  $120^\circ$  in Wasser und ihr Lactam oder Lactim über. Sie entsteht durch Oxydation von  $\beta,\gamma$ -Dioxyarbestyryl mit Eisenchlorid. Ihr Lactam oder Lactim, das

**Chinisatin**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{[1]CO}\cdot\text{CO} \\ \text{[2]NH}\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{smallmatrix} \text{[1]CO}\cdot\text{CO} \\ \text{[2]N}=\text{C}\cdot\text{OH} \end{smallmatrix}$  schmilzt bei  $255\text{--}260^\circ$  (B. 17, 985).

**Benzoylbrenztranbensäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $157^\circ$ , wird aus ihrem Aethylester, Schmp.  $43^\circ$ , dargestellt, dem Condensationsproduct von Acetophenon und Oxalester (B. 21, 1131). Die alkoholische Lösung des Esters wird durch Eisenchlorid blutroth gefärbt.

**Benzoylacetessigester**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$  entsteht aus Benzoylchlorid und Natriumacetessigester. Er giebt bei der Spaltung Benzoylacetone (B. 18, 2131).  **$o$ -Nitrobenzoylacetessigester** (A. 221, 323).

**Acetophenonacetessigsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$  schmilzt bei  $130\text{--}140^\circ$  unter Zerfall in  $\text{CO}_2$  und Acetophenonacetone (S. 245). Ihr Aethylester entsteht aus  $\omega$ -Bromacetophenon (S. 243) und Natriumacetessigester (B. 16, 2866). Der Aethylester giebt wie Acetophenonacetone leicht ein Furfuranderivat.

**11. Phenyldicarbonsäuren.** Wie die aliphatischen gesättigten Dicarbonsäuren (I, 421), kann man auch die Phenylparaffindicarbonsäuren in Malonsäuren, Aethylenbernsteinsäuren u. s. w. eintheilen.

**Phenylmalonsäuren.** **Phenylmalonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$  schmilzt bei  $152^\circ$  unter  $\text{CO}_2$  Abspaltung und Bildung von Phenylessigsäure. Ihr Ester, Sdep.  $171^\circ$  (14 mm), entsteht aus Phenyloxalessigester durch Kohlenoxydabspaltung (B. 27, 1091). **Dinitrophenylmalonsäureester**  $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $51^\circ$ , entsteht durch Einwirkung von Bromdinitrobenzol auf Natriummalonsäureester (B. 21, 2472; 22, 1232; 23, R. 460; 26, R. 10).

**Benzylmalonsäure**,  **$\beta$ -Phenylisobernsteinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $117^\circ$ , entsteht aus ihrem Ester, der durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriummalonsäureester gebildet wird, und durch Reduction von Benzalmalonsäure (S. 284) (A. 218, 139).

**$o$ - und  $p$ -Nitrobenzylmalonsäureester** (B. 20, 434). **Methylbenzylmalonsäure** (A. 204, 177).

**Phenylbernsteinsäuren.** **Phenylbernsteinsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $167^\circ$ , entsteht aus  $\omega$ -Chlorstyrol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHCl}$  mit Cyankalium, aus Phe-



nylacetbernsteinsäureester (S. 259) durch Spaltung mit sehr concentrirter Kalilauge, aus Phenylaethantricarbonsäure (S. 259) und aus sog. Hydrocornicularsäure  $C_{17}H_{16}O_8$ . Anhydrid Schmp.  $54^0$  (B. **23**, R. 573).

Phenylmethylbernsteinsäuren  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2H \\ CH_3 \cdot CH \cdot CO_2H \end{matrix}$  wurden in zwei Modificationen erhalten vom Schmp.  $170^0$  und  $192^0$  (B. **24**, 1876).

Benzylbernsteinsäure  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$ , Schmp.  $161^0$ , entsteht aus dem Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumaethantri- oder tetracarbonsäureester (B. **17**, 449), sowie durch Reduction von Phenylitaconsäure (B. **23**, R. 237). Anhydrid Schmp.  $102^0$ .

**12. Phenyl-alkoholdicarbonsäuren.** Benzyltartronsäure  $C_6H_5CH_2C(OH)(CO_2H)_2$  schmilzt bei  $143^0$  unter Zerfall in  $CO_2$  und  $\alpha$ -Phenylmilchsäure (S. 248). Sie entsteht aus Benzylchlormalonsäureester, dem Product der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumchlormalonsäureester mit Kalilauge (A. **209**, 243).

$\beta$ -Methoxybenzylmalonsäure  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(CO_2H)_2$  schmilzt bei  $115^0$  unter Zerfall in Methylalkohol und Benzalmalonsäure, aus deren Ester der  $\beta$ -Methoxybenzylmalonsäureester durch Anlagerung von Natriumäthylat entsteht (B. **27**, 289).

Phenyläpfelsäuren.  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -oxybernsteinsäure  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C(OH) \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot CO_2H \end{matrix}$  Schmp.  $187^0$ , entsteht aus Phenylbernsteinsäure durch Einwirkung von Brom, Phosphor und Wasser.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxybernsteinsäure  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO_2H \\ CH(OH) \cdot CO_2H \end{matrix}$  schmilzt bei  $150-160^0$ , entsteht aus Phenylformylessigester, Blausäure und Salzsäure (B. **23**, R. 573).

Phenylitamalsäure wird in Form ihrer *Lactonsäure*, der Phenylparaconsäure  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \\ O \cdots CO \end{matrix} > \begin{matrix} CO_2H \\ CH_2 \end{matrix}$ , Schmp.  $109^0$ , erhalten durch Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (I, 478) (A. **256**, 63). Beim Kochen mit Alkalien entstehen aus der Phenylparaconsäure Salze der Phenylitamalsäure, aus deren Lösung wieder Phenylparaconsäure abgeschieden wird. Die Phenylparaconsäure zerfällt beim Destilliren in  $CO_2$ , Phenylbutyrolacton (S. 250) und Phenylisocrotonsäure (S. 274), welche weiter  $\alpha$ -Naphthol (s. d.) bildet. Durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Phenylparaconsäureester entsteht Phenylitaconsäure (S. 285).

*o*-, *m*-, *p*-Chlorphenylparaconsäure entstehen durch Condensation der Monochlorbenzaldehyde mit bernsteinsaurem Natrium und liefern drei gechlorte Naphthole (B. **21**, R. 733).

$\alpha$ - und  $\beta$ -Methylphenylparaconsäure entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit Brenzweinsäure und geben Methyl- $\alpha$ -naphthole (A. **255**, 257).

$\alpha$ -Phenylvalerolactoncarbonsäure  $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH \cdot CO \\ CO_2H \cdot CH \cdot CH \end{matrix} > \begin{matrix} O \\ CH_3 \end{matrix}$  Schmp.  $167^0$ , entsteht durch Reduction von Phenylacetbernsteinsäureester (B. **18**, 791).

**13. Phenylketondicarbonsäuren.** Benzoylmalonsäureester  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$  und *o*-Nitrobenzoylmalonsäureester entstehen durch Einwirkung von Benzoylchlorid und von *o*-Nitrobenzoylchlorid auf Natriummalonsäureester (B. **20**, R. 381). Letzterer giebt durch Reduction Chinolinderivate (B. **22**, 386).

Benzoylcyanessigsäuremethylester  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH < \begin{matrix} CO_2CH_3 \\ CN \end{matrix}$ , Schmp.  $74^0$ , entsteht aus Cyanessigsäuremethylester (I, 432) und Benzoylchlorid. Aethyl-



ester, Schmp.  $41^{\circ}$ , aus Benzoylessigester und Chlorcyan, giebt beim Kochen mit Wasser: Cyanacetophenon (S. 256).

Benzoylisobernsteinsäureester  $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$ , aus  $\omega$ -Bromacetophenon und Natriummalonsäureester (B. 18, 3324).

Phenylxallessigester  $C_6H_5.CH.CO.CO_2C_2H_5$  entsteht aus Oxalester, Phenyllessigester und Natrium (B. 20, 592); s. Phenylmalonsäure S. 267. Phenylcyanbrenztraubenester  $C_6H_5.CH.CO.CO_2C_2H_5$ , aus Oxalester, Benzylcyanid und Na (A. 271, 172), s. Phenylbrenztraubensäure S. 255.

Phenylacetbernsteinsäureester  $C_6H_5.CH.CO_2H$ , aus Natriumacetessigester und Phenylbromessigester (B. 17, 71).

Benzylacetbernsteinsäureester  $C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H$ , aus Natriumacetbernsteinsäureester und Benzylchlorid (B. 11, 1058).

14. Phenyl-oxyketondicarbonsäuren. Ketophenylparaconsäureester  $C_6H_5.CH.CO_2C_2H_5$ , (B. 26, 2144).

15. Phenyltricarbonsäuren. Phenylcarboxylbernsteinsäure, Phenyl-aethantricarbonsäure  $C_6H_5.CH.CO_2H$ , ihr Ester entsteht aus Phenylchloroessigester und Natriummalonsäureester (A. 219, 31). Die Säure zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und Phenylbernsteinsäure (B. 23, R. 573).

Anhang. An die Phenylpolyalkohole und die Verbindungen, die als Oxydationsproducte derselben aufgefasst werden können, schliessen sich eine Anzahl von Verbindungen, die sich von den zuletzt beschriebenen Körperklassen so ableiten, dass ausser der einen aliphatischen Seitenkette noch eine zweite oder mehr Gruppen, meist Carboxylgruppen, am Benzolring stehen. Die meisten der hierher gehörigen Verbindungen sind o-Derivate des Benzols, o-Phenylenderivate, theils von der o-Phtalsäure ausgehend gewonnen, theils, was besonders bemerkenswerth ist, bei der Oxydation von Derivaten orthocondensirter Kohlenwasserstoffe, wie Inden und Naphthalin, beobachtet. Es mögen folgende Verbindungen erwähnt werden, von denen einige zu den früher (S. 238) abgehandelten Dicarbonsäuren, bei denen sich die eine Carboxylgruppe am Kern, die andere in der Seitenkette befindet, in genetischen Beziehungen stehen.

16. Phenylenoxydicarbonsäuren. o-Carbomandelsäure  $CO_2H[2]C_6H_4CH(OH)CO_2H$  zerfällt leicht in Wasser und eine Lactoncarbonsäure, die

Phtalidecarbonsäure  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} CH-CO_2H \\ CO > O \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $149^{\circ}$ , die sich bei  $180^{\circ}$  in Phtalid und  $CO_2$  spaltet. Sie entsteht durch Reduction der o-Carbophenylglyoxylsäure (B. 18, 381).

Phtalidessigsäure  $C_6H_5\left\{\begin{smallmatrix} CH-CH_2CO_2H \\ CO > O \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $150^{\circ}$ , entsteht durch Reduction von Phtalylessigsäure (S. 286) (B. 10, 1558, 2200).

Normekoninessigsäure  $(HO)_2[5,6]C_6H_2\left\{\begin{smallmatrix} [1]CH-CH_2CO_2H \\ [2]CO > O \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $228^{\circ}$ , entsteht durch Jodwasserstoff aus Mekoninessigsäure  $(CH_3O)_2[5,6]C_6H_2\left\{\begin{smallmatrix} [1]CH-CH_2CO_2H \\ [2]CO > O \end{smallmatrix}\right.$ , dem Product der Condensation von Opiansäure mit Malonsäure, Eisessig und Natriumacetat (B. 19, 2295).

Dihydroisocumarincarbonsäure  $C_6H_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]CH_2.CHCO_2H \\ [2]CO-O \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $153^{\circ}$ , ist isomer

mit Phtalidessigsäure. Sie bildet sich bei der Oxydation von Dihydronaphtol (s. d.) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (B. **26**, 1841).

Phtalidpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CH} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ [2] \text{CO} > \text{O} \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $140^\circ$ , entsteht durch Reduction von Phtalylpropionsäure (B. **11**, 1681).

o-Phenylenessigglycollactonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{O} \\ [2] \text{CH}_2 - \text{CO} \end{Bmatrix} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , Schmp.  $85^\circ$ , aus Phenylendiessigsäure, Brom, Phosphor und Wasser (B. **26**, 223).

o-Carbophenylglycerinsäurelacton  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ [2] \text{CO} - \text{O} \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $202^\circ$ , entsteht durch Oxydation von  $\beta$ -Naphtochinon mit Bleichkalklösung. Durch Erhitzen mit Salzsäure geht die Lactonsäure unter Abspaltung von Wasser in o-Carbon- $\alpha$ -oxyzimmtsäurelacton über (B. **27**, 198).

**17. Ketondicarbonsäuren.** o-Carbophenylglyoxylsäure, *Phtalonsäure*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ [2] \text{CO}_2\text{H} \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $138-140^\circ$ , entsteht durch Oxydation von o-Hydrindencarbonsäure (s. d.), Naphtalin,  $\alpha$ -Naphtol,  $\beta$ -Naphtol und des Oxycelinons von  $\beta$ -Phenylnaphtalin mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (A. **240**, 142). Giebt durch Reduction o-Carbomandelsäure (S. 259).

Trichloracetylbenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{COCCl}_3 \\ [2] \text{CO}_2\text{H} \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $144^\circ$ , und Tribromacetylbenzoësäure, Schmp.  $160^\circ$ , entstehen durch Einwirkung von Chlor und von Brom in Eisessig auf Phtalylessigsäure (B. **10**, 1556).

o-Carbobenzoylessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \\ [2] \text{CO}_2\text{H} \end{Bmatrix}$  schmilzt bei  $90^\circ$  unter Zerfall in  $\text{CO}_2$  und Acetophenon-o-carbonsäure (S. 232), entsteht aus Phtalylessigsäure beim Auflösen in überschüssiger kalter Natronlauge und Fällern mit Säuren (B. **10**, 1553). Cyanacetophenon-o-carbonsäure, Schmp.  $136^\circ$  (B. **26**, R. 371).

Benzoylcyanessigester-o-carbonsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{H}_2\text{C}(\text{CN}) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $121^\circ$ , aus Phtalylcyanessigester mit Soda (B. **26**, R. 370).

o-Carbobenzoylpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ [2] \text{CO}_2\text{H} \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $137^\circ$ . Das dieser Säure entsprechende *Doppellacton*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{CO} > \text{O} \end{Bmatrix}$  entsteht durch Erhitzen von Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid mit Natriumacetat (B. **11**, 1680; **18**, 3119).

**18. Tri- und Tetracarbonsäuren.** Benzylmalon-o-carbonsäure, o-Carbobenzylmalonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{Bmatrix}$  zerfällt bei  $190^\circ$  in Hydrozimmit-o-carbonsäure und  $\text{CO}_2$ . Ihr Diaethylester entsteht durch Reduction von Phtalylmalonsäureester (A. **242**, 37).

o-, m-, p-Xylylendimalonsäuretetraethylester  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$  durch Reduction der drei entsprechenden Xylylendiethylmalonsäureester  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ , der Producte der Einwirkung von Natriumchlor-malonsäureester auf die  $\omega$ -Xylylendibromide (B. **21**, 31). Die Xylylendimalonsäuren zerfallen beim Erhitzen in Phenylendipropionsäuren und  $2\text{CO}_2$ .

**19. Oxytri- und -pentacarbonsäuren.** Phtalyl-diessigsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{C}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2 \\ \text{COO} \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $158^\circ$ , aus Phtalyl-dimalonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{C}(\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})_2)_2 \\ \text{COO} \end{Bmatrix}$  (A. **242**, 80).

**20. Ketontricarbonsäuren.** 2,6-Dicarbophenylglyoxylsäure  $(\text{CO}_2\text{H})_2[2,6] \text{C}_6\text{H}_3\text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $238^\circ$ , entsteht durch Oxydation von Naphtalsäure-



(s. d.) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (B. 26, 1798). Siehe 2-Methylisophtalsäure (S. 236) und 2-Benzaldehyd-1,3-dicarbonsäure oder 2-Aldehydoisophtalsäure (S. 239).

Iregenondi- und -tricarbonsäure  $\text{CH}_3[4]\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H} \\ [2]\text{CO.CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}\right.$  und  $\text{CO}_2\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2\text{H} \\ [2]\text{CO.CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}\right.$  (B. 26, 2684).

## Einkernige aromatische Substanzen mit ungesättigten Seitenketten.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Benzolverbindungen enthielten gesättigte, kohlenstoffhaltige Seitenketten. An sie schliessen sich die Verbindungen mit *ungesättigten Seitenketten*, z. B.:

Phenylaethylen, Styrol	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}_2$	Phenylacetylen . .	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CH}$
Zimmtalkohol, Styron	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$	—	
Zimmtaldehyd . . .	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$	—	
Zimmtsäure . . . .	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$	Phenylpropionlsäure	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}.\text{CO}_2\text{H}$ .

Sie lassen sich auf ähnliche Weise, wie die ungesättigten aliphatischen Substanzen, durch zahlreiche Additionsreactionen in Grenzverbindungen überführen, wie in den vorausgehenden Abschnitten häufig zu erwähnen war.

### Ia. Olefinbenzole.

**Styrol**, *Phenylaethylen*, *Vinylbenzol*  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}_2$ , Sdep.  $144^\circ$ , findet sich im Storax (1—5 pct.), aus dem es durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Es entsteht: 1) aus Phenylacetylen mittelst Zinkstaub und Eisessig, oder Natrium und Methylalkohol, wobei nur 2 H-Atome addirt werden (B. 22, 1184), 2) aus Zimmtsäure durch Erhitzen mit Kalk (B. 23, 3269) oder mit Wasser auf  $200^\circ$ , 3) aus Bromäthylbenzol durch Einwirkung von alkoholischem Kali, 4) durch Condensation von Acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$  beim Erhitzen, 5) aus Vinylbromid, Benzol und Aluminiumchlorid (A. 235, 331). 6) Am besten gewinnt man es aus  $\beta$ -Bromhydrozimmtsäure (S. 250), welche durch Sodalösung sogleich in Styrol,  $\text{CO}_2$  und  $\text{HBr}$  zerfällt (B. 15, 1983). Es bildet eine bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Das reine Styrol ist optisch inactiv; sp. Gew. 0,925 bei  $0^\circ$ .

Mit HJ-Säure erhitzt bildet das Styrol: Aethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}_2\text{H}_5$ ; mit Chlor- und Bromwasserstoffsäure:  $\alpha$ -Halogenaethylbenzole (B. 26, 1709), mit Chlor und Brom:  $\alpha,\beta$ -Dihalogenaethylbenzole (S. 242); mit Chromsäure oder Salpetersäure oxydirt giebt es Benzoësäure. Mit Xylol und Schwefelsäure bildet Styrol  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -tolylpropan, mit Phenol: Oxydiphenylaethan (B. 24, 3889).

A. In der Seitenkette substituirte Styrole: Die im Vinylrest substituirten Styrolabkömmlinge werden in unmittelbarem Anschluss an das Styrol selbst abgehandelt.

Durch Ersatz von Vinylwasserstoff entstehen zwei Reihen von monosubstituirten Styrolen, die man als  $\alpha$ - und als  $\omega$ -Substitutionsproducte unterscheidet:

$\alpha$ -Bromstyrol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CBr}:\text{CH}_2$	$\omega$ -Bromstyrol	$\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CHBr}$ .
----------------------	--	----------------------	--



Die  $\alpha$ -Halogenstyrole entstehen aus Styrolchlorid und Styrolbromid (S. 242) beim Erhitzen für sich, mit Kalk oder alkohol. Kali. Sie riechen stechend, zu Thränen reizend. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $180^{\circ}$ , oder mit Schwefelsäure bilden sie Acetophenon (B. 14, 323). Das  $\alpha$ -Chlorstyrol wurde auch aus Acetophenonchlorid (S. 178) mit alkohol. Kali erhalten:

$\alpha$ -Chlorstyrol, Sdep.  $190^{\circ}$ .  $\alpha$ -Bromstyrol, Sdep.  $150-160^{\circ}$  (75 mm).

Die  $\omega$ -Halogenstyrole werden neben Phenyläthylaldehyd (S. 173) beim Erhitzen von  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -halogenmilchsäuren (S. 251) erhalten.  $\omega$ -Chlorstyrol entsteht auch aus  $\omega$ -Dichloräthylbenzol mit alkoholischem Kali,  $\omega$ -Bromstyrol auch aus Zimmtsäuredibromid (S. 251) beim Kochen mit Wasser. Mit Wasser erhitzt bilden sie Phenyläthylaldehyd. Die  $\omega$ -Halogenstyrole sind hyacinthartig riechende Oele. Siehe auch Phenylacetylen (S. 263) und Phenylpropionsäure (S. 280).

Dichlorstyrol  $C_6H_5.CCl:CHCl$ , Sdep.  $221^{\circ}$  (B. 10, 533). Dibromstyrol, Sdep.  $253^{\circ}$  (B. 17, R. 22). Dijodstyrol, *Phenylacetylendijodid*, Schmp.  $76^{\circ}$ , aus Phenylacetylen und Jod (B. 26, R. 18). Trijodstyrol, *Phenyltrijodaethylen*  $C_6H_5.CJ:CJ_2$ , Schmp.  $108^{\circ}$ , aus Phenyljodacetylen und Jod in  $CS_2$  (B. 26, R. 19).

$\omega$ -Nitrostyrol, *Phenylnitroäthylen*  $C_6H_5.CH:CHNO_2$ , Schmp.  $58^{\circ}$ , entsteht durch Kochen von Styrol mit rauchender Salpetersäure, durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitromethan  $CH_3(NO_2)$  und  $ZnCl_2$  auf  $190^{\circ}$  (B. 17, R. 527), durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylisocrotonsäure (B. 17, 413). durch Einwirkung von  $NO_2$  auf Zimmtsäure, indem das zunächst gebildete Dinitriür  $C_6H_5.C_2H_2(NO_2)_2.CO_2H$  zersetzt wird (B. 18, 2438). Es besitzt einen eigenthümlichen, stark zu Thränen reizenden Geruch, ist mit Wasserdampf leicht flüchtig und bildet gelbe Nadeln. Durch etwas verdünnte Schwefelsäure wird es in Benzaldehyd, CO und Hydroxylamin gespalten. Phenylnitropropylen  $C_6H_5.CH:C(NO_2)CH_3$ , Schmp.  $63^{\circ}$ , aus Phenylmethacrylsäure (S. 274) mit  $N_2O_3$  (B. 24, 2773).

Phenylvinylamin,  $\omega$ -Amidostyrol  $C_6H_5.CH:CHNH_2$ , sehr unbeständig, entsteht aus  $\alpha$ -Amidozimmtsäure (S. 272) beim Erhitzen (B. 17, 1622) und aus  $\omega$ -Nitrostyrol (B. 26, R. 677).

B. In dem Benzolrest substituirte Styrole: Aus den Nitrophenylbrommilchsäuren (S. 251) entstehen durch Sodalösung in der Kälte, oder aus den  $\beta$ -Lactonen der Phenylbrommilchsäuren durch Kochen mit Wasser die drei Nitrostyrole (B. 16, 2213; 17, 595).

o-, m-, p-Nitrostyrol  $NO_2.C_6H_4.CH:CH_2$ , Schmp.  $+13^{\circ}$ ,  $-5^{\circ}$ ,  $+29^{\circ}$ . o-Amidostyrol, ölförmig, sehr unbeständig. m-Amidostyrol, Sdep.  $112-115^{\circ}$  (12 mm), bildet ein sich leicht polymerisirendes Oel. m-Azostyrol, Schmp.  $38^{\circ}$  (B. 26, R. 677). p-Amidostyrol, Schmp.  $81^{\circ}$ , entsteht aus p-Amidozimmtsäure beim Erhitzen und neben p-Amidozimmtsäure bei der Reduction von p-Nitrozimmtsäureester (B. 15, 1984).

C. Sowohl in der Seitenkette als im Benzolrest substituirte Styrole: Aus o- und p-Nitroacetophenon entstehen mit  $PCl_5$  das flüssige o- und das bei  $63^{\circ}$  schmelzende p-Nitro- $\alpha$ -chlorstyrol  $NO_2.C_6H_4.CCl:CH_2$  (A. 221, 329). o-Nitro- $\omega$ -chlorstyrol  $NO_2.C_6H_4.CH:CHCl$ , Schmp.  $58^{\circ}$ , entsteht aus o-Nitrozimmtsäure und unterchloriger Säure (B. 17, 1070). o-Amidochlorstyrol, Schmp.  $56^{\circ}$ , giebt mit Natriumalkoholat auf  $170^{\circ}$  erhitzt Indol, s. auch o-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol (S. 263). p, $\omega$ -Dinitrostyrol, Schmp.  $199^{\circ}$  (B. 17, R. 528).

Von den Homologen des Styrols seien erwähnt: m- und p-Methylstyrol  $CH_3.C_6H_4.CH:CH_2$ , Sdep.  $164^{\circ}$  und  $170-175^{\circ}$  (B. 24, 1332).

**Allylbenzol**  $C_6H_5.CH:CH.CH_3$ , Sdep.  $174^0$ , entsteht aus Styron durch Reduction mit HJ-Säure (B. **11**, 670). **Isoallylbenzol**, **Propenylbenzol**  $C_6H_5.CH_2.CH:CH_2$ , Sdep.  $155^0$ , aus Benzol, Allyljodid und Zinkstaub (A. **172**, 132).

**Ib. Acetylenbenzole. Phenylacetylen**, **Acetenylbenzol**  $C_6H_5.C:CH$ , Sdep.  $139^0$ , entsteht 1) aus  $\alpha$ -Bromstyrol und 2) aus Acetophenon-chlorid beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf  $130^0$ , 3) aus Phenylpropionsäure (S. 280) beim Erhitzen mit Wasser auf  $120^0$  oder beim Destilliren des Baryumsalzes.

Phenylacetylen ist eine angenehm riechende Flüssigkeit. Es bildet, ähnlich dem Acetylen, mit ammoniakalischer Silberlösung und mit Kupferchlorürlösung: **Phenylacetylen Silber**  $C_6H_5.CH:CAg$ , weiss (B. **25**, 1096), **Phenylacetylenkupfer**  $(C_6H_5.C:C)_2Cu$ , hellgelb. Das **Phenylacetylen natrium**  $C_6H_5.C:CNa$  entflammt an der Luft und bildet mit  $CO_2$ : Phenylpropionsäure (S. 280). Mit wasserhaltiger Schwefelsäure behandelt geht das Phenylacetylen in Acetophenon, durch Kochen mit Essigsäure und Zinkstaub in Styrol (B. **22**, 1184) über.

**Phenyljodaethylen**  $C_6H_5.C: CJ$ , Sdep.  $136^0$  (22 mm) (B. **26**, R. 20).

**o- und p-Nitrophenylacetylen**  $NO_2.C_6H_4.C:CH$ , Schmp.  $81^0$  und  $152^0$ , entstehen aus o- und p-Nitrophenylpropionsäure beim Kochen mit Wasser. **o-Amidophenylacetylen**  $NH_2.C_6H_4.C:CH$  bildet ein nach Indigoküpe riechendes Oel. Es entsteht aus o-Amidophenylpropionsäure und durch Reduction von o-Nitrophenylacetylen mit Zinkstaub und Ammoniak oder mit Eisenvitriol und Kalilauge.

**Phenylmethylacetylen**, **Phenylallylen**  $C_6H_5.C:C.CH_3$ , Sdep.  $185^0$ , entsteht aus Phenylbrompropylen mit alkoholischer Kalilauge (B. **21**, 276). **Phenyläthylacetylen**, Sdep.  $201^0$ , aus Phenylacetylen natrium und Jodaethyl, sowie aus Phenyljodaethylen und Zinkaethyl.

**Ic. Diolefinbenzole.** **p-Divinylbenzol**  $C_6H_4(CH:CH_2)_2$ , flüssig, riecht ähnlich wie Petroleum. Es entsteht aus p-Di- $\alpha$ -bromäthylbenzol durch Erhitzen mit Chinolin (B. **27**, 2528).

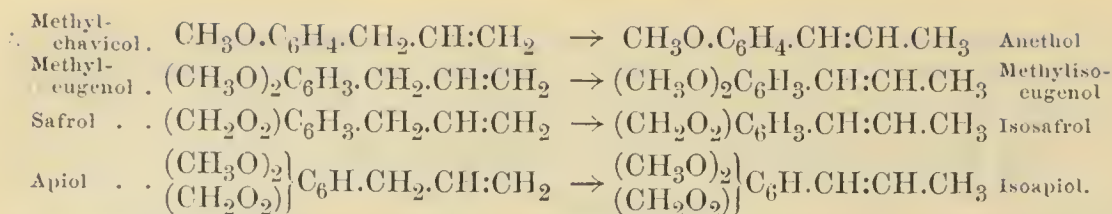
## IIa. Olefinphenole.

Verschiedene Vertreter dieser Körperklasse kommen im Pflanzenreich vor: Chavicol, Chavibetol, Estragol, Anethol, Eugenol, Safrol, Asaron, Apiol u. a. m., sämmtlich phenolartige Abkömmlinge des *Allyl*- und des *Isoallyl*- oder *Propenylbenzols*. *Allyl*haltige Fettkörper, die sich im Pflanzenreich finden, lernten wir früher im Senföl (I, 417) und im Knoblauchöl (I, 149) kennen.

**A. Olefinmonoxybenzole.** **m-Vinylphenol**  $CH_2:CH.C_6H_4.OH$ , Sdep.  $115^0$  (16 mm), entsteht aus m-Amidostyrol (S. 262). **o- und p-Vinylanisol**  $CH_2:CH.C_6H_4.OCH_3$ , Sdep.  $198^0$  und  $204^0$ , sind aus den entsprechenden Methoxyzimmtsäuren erhalten worden (B. **11**, 515). **o-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol**  $HO[2]C_6H_4CH:CHCl$ , Schmp.  $54^0$ , aus o-Amido- $\omega$ -chlorstyrol, giebt mit Kalilauge: Cumaron (s. d.). **o-Thio- $\omega$ -chlorstyrol**  $HS.C_6H_4.CH:CHCl$  s. Benzothiophen.

**Allyl- und Propenylphenole.** Als gemeinsame Eigenschaft der hierher gehörigen Allylphenole ist die Umlagerung hervorzuheben, die sie durch heisse alkoholische Kalilauge in die isomeren Propenylverbindungen erfahren:





Die Propenylderivate unterscheiden sich von den Allylderivaten durch höhere spezifische Gewichte, höhere Schmelzpunkte und stärkere Lichtbrechung (B. **22**, 2747; **23**, 862). Mit salpetriger Säure in Eisessig behandelt, gehen die Propenylverbindungen in *Diisonitrososuperoxyde*, Abkömmlinge von  $\alpha$ -Diketonen, über (s. Anethol). Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern die Allyl- und Propenylphenole: *Phenolglycole* (S. 242) und *Phenolglyoxylsäuren* (S. 254).

**Chavicol**, *p-Allylphenol*  $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , Sdep. 237°, findet sich im ätherischen Betelöl aus den Blättern von *Chavica Betle*. Die wässrige Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchlorid blau gefärbt. Methyl- und Aethylchavicol siedend bei 226° und 232° (B. **23**, 862). Isomer mit Methylchavicol ist das im Estragonöl vorkommende (B. **27**, R. 46) Estragol, Sdep. 215°; beide Körper gehen beim Erhitzen mit alkoholischem Kali in Anethol über. Die Ursache dieser Isomerie ist noch nicht aufgeheilt.

*p*-Anol, *p-Propenylphenol*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , Schmp. 92°, wird aus Anethol durch Erhitzen mit Aetzkalkali erhalten (A. Suppl. 8, 88).

Anethol, *p-Propenylanisol*  $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , Schmp. 21°, Sdep. 232, findet sich im Anisöl, aus dem Samen von *Pimpinella Anisum*, im Sternanisöl, aus dem Samen von *Illicium anisatum*, im Fenchelöl, aus den Früchten von *Anethum Foeniculum* und im Estragonöl. Es entsteht auch aus Estragol und Methylchavicol (s. o.). Synthetisch wurde das Anethol aus  $\beta$ -*p*-Methoxyphenylcrotonsäure erhalten und dadurch seine Constitution als *p*-Propenylanisol bewiesen (B. **10**, 1604). Durch Oxydation mit Chromsäure geht es in Anissäure (S. 218) und Essigsäure, mit verdünnter Salpetersäure in Anisaldehyd (S. 211), mit Kaliumpermanganat in Methoxyphenylglyoxylsäure (S. 251) über. Siehe auch Diisonitrosoanetholhyperoxyd S. 214.

**B. Olefndioxybenzole.** Fast ausschliesslich sind Olefin-3,4-dioxybenzole bekannt, meist in Form ihrer Aether in Pflanzen vorkommend oder aus Pflanzensäuren durch Spaltung erhalten.

Hesperetol, *Vinyl-3,4-guajacol*  $\left. \begin{smallmatrix} \text{HO}[3] \\ \text{CH}_3\text{O}[4] \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , Schmp. 57°, entsteht durch trockene Destillation von isoferulasäurem Calcium (S. 278, 279) (B. **14**, 967).

Allyl-3,4-brenzcatechin ist in freiem Zustande noch nicht bekannt, allein seine drei Methyläther und sein Methylenäther sind in ätherischen Oelen gefunden worden.

**Eugenol**, *Allyl-4,3-guajacol*, *Eugensäure*, *Nelkensäure*

$\left. \begin{smallmatrix} \text{HO}[4] \\ \text{CH}_3\text{O}[3] \end{smallmatrix} \right\} \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH}_2$ , ein aromatisch riechendes, bei 247° siedendes Oel, das durch Eisenchlorid blau gefärbt wird. Es findet sich im Nelkenöl von *Eugenia caryophyllata*, im Pimentöl von *Eugenia pimenta* u. a. m. Eugenol entsteht aus Coniferylalkohol (S. 267) mit Natriumamalgam (B. **9**, 418). Durch Chamäleon wird es zu Vanillin und Vanillinsäure oxydirt, beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Essigsäure und Protocatechusäure (S. 220). Abkömmlinge des Eugenols s. B. **27**, 2455; **28**, 2082.



**Chavibetol**, *Betelphenol*, *Allyl-3,4-guajacol*  $\begin{smallmatrix} \text{HO}[3] \\ \text{CH}_3\text{O}[4] \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ ,

Sdep. 254<sup>0</sup> (760 mm), 131<sup>0</sup> (12 mm), findet sich im ätherischen Oel der Blätter von *Piper Betle* (J. pr. Ch. [2] 39, 349; B. 23, 862).

**Eugenolmethyläther**, *Allyl-3,4-veratrol*  $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ , Sdep. 241<sup>0</sup>, findet sich im Paracotoöl (A. 271, 304), im ätherischen Oel von *Asarum europaeum* (B. 21, 1060) und im *Bayeöl*. Mit Chromsäure oxydirt geht es in Dimethylätherprotocatechusäure (S. 221), mit alkoholischem Kali erhitzt in Isoeugenolmethyläther über. Es entsteht aus Eugenolnatrium und aus Chavibetolkalium mit Jodmethyl (J. pr. Ch. [2] 39, 353).

**Safrol**, **Shikimol**, *Allyl-3,4-brenzcatechinmethylenäther*

$\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O}[3] \\ \text{O}[4] \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ , Schmp. 8<sup>0</sup>, Sdep. 232<sup>0</sup>, findet sich in den Oelen von *Sassafras officinalis* und *Illicium religiosum* oder *Shikimino-Ki*. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Methylen-p,m-dioxybenzylglycol (S. 242), Homopiperonylsäure (S. 223) und Piperonoylcarbonsäure (S. 254) über, die weiter zu Piperonal und Piperonylsäure (S. 221) oxydirt werden (B. 24, 3488; 28, 2088).

**Propenyl-3,4-brenzcatechin**, isomer mit Allyl-3,4-brenzcatechin, ist in freiem Zustand ebenfalls nicht bekannt. Von ihm leiten sich die mit den vorher beschriebenen Allylbrenzcatechinäthern isomeren Propenylbrenzcatechinäther: Isoeugenol, Isoeugenolmethyläther und Isosafrol ab.

**Isoeugenol**  $\begin{smallmatrix} \text{HO}[4] \\ \text{CH}_3\text{O}[3] \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$ , Sdep. 260<sup>0</sup>, entsteht aus Homoferulasäure (S. 279) durch Destillation mit Kalk und durch Erhitzen von Eugenol mit Kali (B. 27, 2580).

**Isoeugenolmethyläther**, *Propenyl-3,4-veratrol*, Sdep. 263<sup>0</sup>, entsteht aus Eugenolmethyläther durch Erhitzen mit alkoholischem Kali (B. 23, 1165). Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht er in Veratroylcarbonsäure (S. 254) und Veratrumsäure über (B. 24, 2877), bei vorsichtiger Oxydation in ein bei 88<sup>0</sup> schmelzendes Glycol (S. 242).

**Isosafrol**  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O}[3] \\ \text{O}[4] \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$ , Sdep. 249<sup>0</sup>, entsteht beim Erwärmen von Safrol mit alkoholischer Kalilauge, oder mit trockenem Natriumaethylat. Mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  wird es zu einem bei 101<sup>0</sup> schmelzenden Glycol (S. 242) und zu Piperonoylcarbonsäure oxydirt (S. 254). Mit Chromsäure giebt Isosafrol Piperonal, künstliches Heliotropin (S. 212). Durch Reduction mit Natrium und Alkohol geht es in Dihydrosafrol und m-Propylphenol über (B. 23, 1160).

**C. Olefintrioxybenzole**. **Asaron**, *Propenyl-2,4,5(?)-trimethoxybenzol*  $(\text{CH}_3\text{O})_3[2,4,5]\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_3$ , Schmp. 67<sup>0</sup>, Sdep. 296<sup>0</sup>, scheidet sich aus dem ätherischen Oele der Wurzel von *Asarum europaeum* ab, in dem es neben Terpenen und Eugenol enthalten ist. Durch Oxydation mit Chamäleon bildet es einen Trimethoxybenzaldehyd und eine Trimethoxybenzoësäure (S. 224), welche mit Kalk destillirt in  $\text{CO}_2$  und Trimethoxyhydrochinon (S. 154) zerfällt (B. 23, 2294).

**Myristicin**, *Butenyl-3,4,5-trioxybenzoldimethylmethylenäther*

$\begin{smallmatrix} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2) \\ (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_7$ , Schmp. 30<sup>0</sup>, entsteht aus den hochsiedenden Antheilen des *Muskatnuss*- und *Macisöls* durch Behandlung mit Natrium. Durch Oxydation geht es in Aether eines Trioxybenzaldehyds und einer Trioxybenzoësäure über (B. 24, 3818).

**D. Olefintetraoxybenzole**. **ApioI**, *Allylapionoldimethylmethylenäther*  $(\text{CH}_3\text{O})_2(\text{CH}_2\text{O}_2).\text{C}_6\text{H}.\text{CH}_2\text{CH}:\text{CH}_2$ , Schmp. 30<sup>0</sup>, Sdep. 294<sup>0</sup>, findet

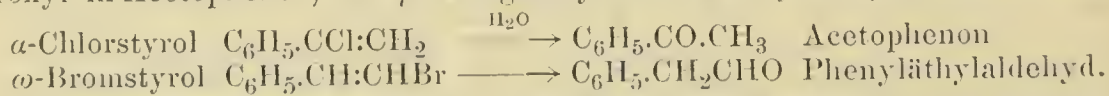
sich im *Petersiliensamen* und riecht schwach nach Petersilie. Durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  bildet es Aether eines Tetraoxybenzaldehydes und einer Tetraoxybenzoësäure. Siehe auch *Apionol* S. 154. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es in das isomere Propenylderivat, das *Isapiol*, Schmp.  $56^\circ$ , Sdep.  $304^\circ$ , umgewandelt (B. **25**, R. 908).

**II b. Acetylenphenetol**  $\text{CH}:\text{C}.\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5$  (A. **269**, 13).

### III. Phenylolefinalkohole mit ihren Oxydationsproducten.

Die Chemie der Phenylolefinalkohole, Phenylolefinaldehyde und Phenylolefinketone ist noch wenig entwickelt. Im unmittelbaren Anschluss an die wichtigsten Vertreter dieser Körperklassen werden die phenolartigen Abkömmlinge derselben abgehandelt. Eine Abtrennung der Oxyphenylolefinalkohole und ihrer Oxydationsproducte, wie sie für die Oxyphenolparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte zweckmässig erschien, ist zur Zeit noch nicht nöthig. Ebenso ist eine ins Einzelne gehende Gliederung des Stoffes in Polyalkohole und ihre Oxydationsproducte, wie sie bei den einkernigen Benzolderivaten mit sauerstoffhaltigen Seitenketten durchgeführt wurde, für die einkernigen Benzolderivate mit ungesättigten sauerstoffhaltigen Seitenketten noch nicht angängig, weil zur Zeit für viele theoretisch ableitbare Klassen von Verbindungen noch keine Vertreter dargestellt wurden. Die hierher gehörigen Körper werden daher an geeigneter Stelle den einfachen Phenylolefinalkoholen und ihren Oxydationsproducten angereiht.

**1a. Phenylolefinalkohole.** Die beiden theoretisch denkbaren Phenylvinylalkohole sind nicht bekannt und wahrscheinlich nicht existenzfähig. Die  $\alpha$ -Halogenstyrole gehen beim Ersatz von Halogen durch Hydroxyl in Acetophenon, die  $\beta$ -Halogenstyrole in Phenyläthylaldehyd über:



Phenylvinyläthyläther  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{OC}_2\text{H}_5$ , Sdep.  $217^\circ$ , aus  $\omega$ -Chlorstyrol (S. 262) mit Natriumäthylat (B. **14**, 1868).

**Styron, Zimmtalkohol,  $\beta$ -Phenylallylalkohol**  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , Schmp.  $33^\circ$ , Sdep.  $250^\circ$ , findet sich in Form seines Zimmtsäureesters im flüssigen *Storax*, dem Saft des im südwestlichen Kleinasien vorkommenden Baumes *Liquidambar orientalis*. Durch Oxydation geht er in Zimmtaldehyd, Zimmtsäure und Benzoësäure über; s. auch Stycerin S. 242. Styrylamin  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{NH}_2$ , Sdep.  $236^\circ$  (B. **26**, 1858).

**1b. Oxyphenylolefinalkohole.** Oxyphenylvinylalkohole sind nicht bekannt, wohl aber kennt man das innere Anhydrid, den cyclischen Aether des o-Oxyphenylvinylalkohols, das Cumaron  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}:\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{smallmatrix}$ , das später bei den heterocyclischen Verbindungen besprochen wird.

Glyco-o-cumaralkohol  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5.\text{O}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$ , Schmp.  $115^\circ$ , aus Glyco-o-cumarylaldehyd (S. 267).

Sec. Methyl-o-cumaralkohol  $\text{HO}.\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ , Schmp.  $47^\circ$ , s. Methyl-o-cumarketon S. 268).



**Coniferylalkohol**, *m*-Methoxy-*p*-oxystyron  $\overset{\text{HO}[4]}{\underset{\text{CH}_3\text{O}[3]}}{\text{C}_6\text{H}_3}}\text{CH:CH.CH}_2\text{OH}$ , Schmp. 73°, entsteht aus Coniferin (s. d.), das mit Emulsin in Glycose und Coniferylalkohol zerfällt. Es liefert bei der Oxydation Vanillin (S. 212), bei der Reduction Engenol (S. 264).

**Cubebin**  $\text{CH}_2\text{<}^{\text{O}[4]}_{\text{O}[3]}\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CH}_2\text{OH}$ , Schmp. 125°, findet sich in den Cubeben, den Früchten von *Piper cubeba*.

**2a. Phenylolefinaldehyde. Zimmtaldehyd**,  $\beta$ -Phenylacrolein  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CHO}$ , Sdep. 247°, bildet den Hauptbestandtheil des Zimmtöls von *Persea Cinnamomum* und des Cassiaöls von *Persea Cassia*, denen man ihn mit saurem schwefligsaurem Natrium entzieht, wobei zunächst die Doppelverbindung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CH(OH)SO}_3\text{K}$  und mit einem zweiten Molekül Monokaliumsulfid das schwer lösliche sulfozimmtaldehydschweflige Kalium  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHSO}_3\text{K.CH}_2\text{CH(OH).SO}_3\text{K} + 2\text{H}_2\text{O}$  entsteht (B. 24, 1805). Der Aldehyd bildet sich durch Oxydation von Zimmtalkohol, durch trockene Destillation eines Gemenges der Kalksalze von Zimmtsäure und Ameisensäure, durch Einwirkung von Salzsäuregas oder Natronlauge (B. 17, 2117) oder Natriumaethylat (B. 20, 657) auf ein Gemenge von Benzaldehyd und Acetaldehyd.

Das Zimmtaldehyd ist ein aromatisch riechendes, mit Wasserdampf flüchtiges Oel. An der Luft oxydirt er sich zu Zimmtsäure. Er addirt leicht Chlor und Brom, die Dihalogenadditionsproducte gehen leicht in  $\alpha$ -Monochlor- und  $\alpha$ -Monobromzimmtaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CX.CHO}$ , Schmp. 35° und 72°, über (B. 24, 246).

$\alpha$ - und  $\beta$ -Trithiozimmtaldehyd, Schmp. 167° und 213° (B. 24, 1452).

**Hydrocinnamid**  $\text{N}_2(\text{CH.CH:CH.C}_6\text{H}_5)_3$ , Schmp. 106°. **Zimmtaldehyd-phenylhydrazon**, Schmp. 168°. **Synoxim**, Schmp. 138,5°. **Antioxim**, Schmp. 64°, geht mit Salzsäuregas in ätherischer Lösung in das Synoxim über (B. 27, 3428). Letzteres giebt mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhitzt Isochinolin (s. d.) (B. 27, 2795).

Mit Blausäure verbindet sich Zimmtaldehyd zu einem Cyanhydrin, das beim Verseifen mit Salzsäure  $\beta$ -Benzoylpropionsäure (S. 256) giebt.

**Nitrozimmtaldehyde** entstehen aus den Nitrophenylmilchsäurealdehyden (S. 242). *o*-, *m*-, *p*-Nitrozimmtaldehyd schmelzen bei 127°, 116°, 141° (B. 18, 2335).

$\alpha$ -Methylzimmtaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:C(CH}_3\text{)CHO}$  (B. 19, 526, 1248).

**2b. Oxyphenylolefinaldehyde.** *o*-Cumaraldehyd  $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CHO}$ , Schmp. 133°, entsteht mit Emulsin aus Glyco-*o*-cumaraldehyd  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\text{.O.C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CHO}$ , Schmp. 199°, dem Condensationsproduct von Helicin (s. d.) und Acetaldehyd (B. 20, 1931). Er findet sich als Methyläther im Cassiaöl (B. 28, R. 386). *m*- und *p*-Acrylaldehydphenoxylessigsäure  $\text{CO}_2\text{H.CH}_2\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CHO}$  (B. 19, 3049).

**Piperonylacrolein**  $(\text{CH}_2\text{O}_2)[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CHO}$ , Schmp. 70°, aus Piperonal, Acetaldehyd und Natronlauge (B. 27, 2958); s. Piperinsäure.

**3. Phenylidiolefinaldehyde.** *o*-Nitrocinnamonylacrolein  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH:CH:CH:CH.CHO}$ , Schmp. 153° (B. 17, 2026).

**4a. Phenylolefinketone.** Phenylolefinketone werden leicht aus den entsprechenden Aldehyden und Methylketonen mit Natronlauge gewonnen.

**Benzalaceton**, *Benzylidenaceton*, *Cinnamylmethylketon*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CO.CH}_3$ , Schmp. 41°, Sdep. 262°, entsteht durch Destillation



von zimmt- und essigsaurem Kalk und durch Condensation von Benzaldehyd und Aceton mit verdünnter Natronlauge (A. **223**, 139).

In Schwefelsäure löst es sich mit orangerother Farbe. Sein Phenylhydrazon, Schmp.  $156^{\circ}$ , lagert sich leicht in 1,6-Diphenyl-3-methylpyrazolin und 1,5-Diphenyl-3-pyrazol (s. d.) um (B. **20**, 1099). Oxim, Schmp.  $115^{\circ}$  (B. **20**, 923). Beim Kochen mit unterchlorigsaurem Natrium wird Benzalacetone unter Abspaltung von Chloroform zu Zimmtsäure oxydirt. Beim Nitriren liefert Benzalacetone o- und p-Nitrobenzalacetone. Mit Natriummalonsäureester condensirt sich Benzalacetone zu Phenylldihydroresorcylsäureester (B. **27**, 2054, 2129).

o- und p-Nitrobenzalacetone, Schmp.  $60^{\circ}$  und  $110^{\circ}$  (S. 243). Das o-Nitrobenzalacetone geht leicht in Indigo (s. d.) über. Durch Reduction bildet es unter Wasserabspaltung  $\alpha$ -Methylchinolin (s. d.).

Cinnolacetone (A. **223**, 147). Allylacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}_2$ , Sdep.  $236^{\circ}$ , aus Allylbenzoylessigsäure (B. **16**, 2132).

**4b. Oxyphenylolefinketone.** o-Oxybenzalacetone, *Methyl-o-cumar-  
ketone*  $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COCH}_3$ , Schmp.  $139^{\circ}$ , aus Salicylaldehyd und mit Emulsin aus Glucomethyl-o-cumarketone  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COCH}_3$ , Schmp.  $192^{\circ}$ , dem Product der Condensation von Helicin (s. d.) mit Aceton (B. **24**, 3180). o-, m-, p-Phenoxyessigsäureacrylmethylketone, Schmp.  $108^{\circ}$ ,  $122^{\circ}$  und  $177^{\circ}$  (B. **19**, 3056).

**5. Phenylldiolefinketone.** Methylcinnamenylacrylsäureketone  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , Schmp.  $68^{\circ}$  (B. **18**, 2321). Benzalmesityloxyd  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Sdep.  $178^{\circ}$  (14 mm) (B. **14**, 351). Piperonylacetone  $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , Schmp.  $89^{\circ}$  (B. **28**, 1193).

## 6. Phenylolefin-carbonsäuren.

Man hat zwei Klassen von Phenylolefinmonocarbonsäuren zu unterscheiden. Die einen leiten sich von einer gesättigten Säure dadurch ab, dass Wasserstoff, der am Benzolrest steht, durch eine ungesättigte Seitenkette ersetzt ist, wie in der Vinylbenzoësäure. Die anderen sind phenylirte Olefinmonocarbonsäuren.

### A. Phenylolefin-carbonsäuren, deren $\text{CO}_2\text{H}$ am Kern steht:

o-Vinylbenzoësäure  $\text{CH}_2:\text{CH}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ . Im Vinylrest und im Benzolrest gechlorte o-Vinylbenzoësäuren wurden aus gechlorten Hydrinden- und Naphtochinon-derivaten durch Aufspaltung erhalten (B. **27**, 2761; A. **275**, 347). m-Vinylbenzoësäure, Schmp.  $95^{\circ}$ , aus m-Amidostyrol (B. **26**, R. 677). o-, m- und p-Propenylbenzoësäure  $\text{CH}_2:\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$  schmelzen bei  $60^{\circ}$ ,  $99^{\circ}$  und  $161^{\circ}$  (A. **219**, 270; **248**, 64; **275**, 160). o-Vinylphenylessigsäure  $\text{CH}_2:\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Im Vinylrest gechlorte Abkömmlinge dieser Säure wurden durch Aufspaltung gechlorter Ketohydronaphtaline erhalten (B. **21**, 3555).

**B. Phenylolefin-carbonsäuren, deren  $\text{CO}_2\text{H}$  in der ungesättigten aliphatischen Seitenkette steht.** Die eigentlichen Phenylolefinmonocarbonsäuren lassen sich durch Oxydation entsprechender Alkohole und Aldehyde, sowie auf ähnliche Weise aus den Phenylparaffinmonocarbonsäuren gewinnen, wie die Olefin-carbonsäuren aus den Paraffinmonocarbonsäuren oder Fettsäuren (I, 273). Weit wichtiger aber ist eine kernsynthetische Methode geworden,

die in der Einwirkung des Natriumsalzes und des Anhydrides einer Fettsäure auf einen aromatischen Aldehyd besteht: die Perkin'sche Reaction.

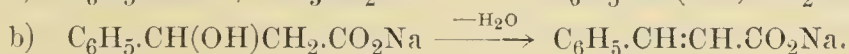
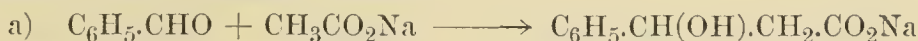
Geschichte. Bereits im Jahre 1856 hatte Bertagnini gefunden, dass durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid: Zimmtsäure entsteht, 1835 erhielt W. H. Perkin sen. das Cumarin, das Lacton der o-Oxyzimmtsäure (S. 277), synthetisch aus Natriumsalicylaldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. 1875 gab W. H. Perkin dieser Reaction eine andere Form, indem er auf Salicylaldehyd Natriumacetat und Essigsäureanhydrid einwirken liess. In dieser Form erwies sich die Perkin'sche Reaction ausserordentlich verallgemeinerungsfähig. An dem Ausbau der Perkin'schen Reaction, einer der fruchtbarsten kernsynthetischen Methoden, beteiligten sich in der Folge zahlreiche Chemiker.

Der Verlauf der Reaction wurde durch Versuche von Baeyer und O. R. Jackson, Conrad und Bischoff, Ogialoro, vor allem aber aber durch Fittig und seine Schüler Jayne und Slocum aufgeklärt (A. 215, 97, 116; 227, 48):

1) Bei der Condensation aromatischer Aldehyde und Fettsäuren vereinigt sich das mit der Carboxylgruppe verbundene Kohlenstoffatom mit dem Kohlenstoff der Aldehydgruppe.

2) Die Reaction findet statt zwischen dem Aldehyd und dem Natriumsalz der Fettsäure, das Anhydrid der Fettsäure wirkt wasserentziehend.

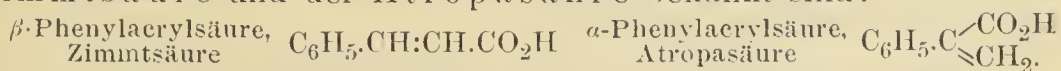
3) Die Condensation verläuft in zwei Phasen: a) Addition von Aldehyd und Natriumsalz, nach Art der Aldolbildung, zu dem Natriumsalz einer  $\beta$ -Oxysäure; b) Abspaltung von Wasser aus der  $\beta$ -Oxysäure, wodurch die Olefincarbonsäure entsteht. In manchen Fällen hat sich die Reaction in der ersten Phase festhalten lassen:



Eine zweite Methode, Phenylolefincarbonsäuren kernsynthetisch zu bereiten, besteht in der Condensation von aromatischen Aldehyden und Fettsäureestern mittelst Natriumäthylat oder metallischem Natrium (Claisen, B. 23, 976):



**Phenylacrylsäuren.** Der Structurtheorie nach sind zwei Isomere, die  $\alpha$ - und die  $\beta$ -Phenylacrylsäure möglich, die auch in der Zimmtsäure und der Atropasäure bekannt sind:



Nach den bei den Alkylacrylsäuren gemachten Erfahrungen konnte man auch bei der Zimmtsäure noch die Existenz einer labilen Modification erwarten. In der That sind aber nicht weniger als drei labile Modificationen der gewöhnlichen Zimmtsäure (S. 271) aufgefunden worden: zwei davon in den Nebenalkaloïden der Cocaïnfabrikation: die natürliche Isozimmtsäure und die Allozimmtsäure (Liebermann), und die dritte: die künstliche Isozimmtsäure.



säure (Erlenmeyer sen., A. 287, 1) durch Reduction einer alkoholischen Lösung der labilen  $\alpha$ -Bromzimmtsäuren (der  $\beta$ -Bromzimmtsäure Glaser's) mit Zinkstaub.

**Zimmtsäure**,  $\beta$ -Phenylacrylsäure, *Acidum cinnamylicum*  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ , Schmp.  $133^0$ , Sdep.  $300^0$ , findet sich im Peru- und Tolubalsam, im Storax (s. Styron S. 266), in einigen Benzoëharzen und neben  $\alpha$ - und  $\beta$ -Truxillsäure, natürlicher Isozimmtsäure, Alloximmtsäure in den Spaltsäuren der Nebenalkaloide des Cocaïns.

**Bildungsweisen.** Sie entsteht 1) durch Oxydation ihres Alkohols und ihres Aldehydes, 2) durch Reduction der Phenylpropionsäure mit Zinkstaub und Eisessig (B. 22, 1181), 3) kernsynthetisch aus Benzaldehyd: a) mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, b) mit Essigester und Natriumaethylat (s. o.), 4) aus Benzalchlorid durch Erhitzen mit Natriumacetat, eine Reaction, die zur technischen Bereitung der Zimmtsäure dient (B. 15, 969), 5) durch Erhitzen von Benzalmalonsäure (S. 284), 6) ihr Phenylester durch Erhitzen von Fumarsäurephenylester (S. 135).

**Eigenschaften und Verhalten.** Die Zimmtsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen Nadeln, aus Alkohol in dicken Prismen. Sie löst sich in 3500 Th. Wasser von  $17^0$ , leicht in heissem Wasser. Man reinigt sie durch Destillation unter stark vermindertem Druck oder durch Krystallisation aus Petroleumbenzin (A. 188, 194). Eisenchlorid erzeugt in der Lösung zimmtsaurer Salze einen gelben Niederschlag.

Durch Oxydation mit Salpetersäure oder mit Chromsäure geht sie in Benzaldehyd und Benzoësäure, mit  $MnO_4K$  in Phenylglycerinsäure (S. 250) über. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt sie in Benzoësäure und Essigsäure. Als ungesättigte Säure addirt sie leicht Wasserstoff, Brom-, Jodwasserstoff, Brom, Chlor und unterchlorige Säure unter Bildung von Hydrozimmtsäure (S. 187),  $\beta$ -Brom-,  $\beta$ -Jodhydrozimmtsäure (S. 250),  $\alpha, \beta$ -Dichlor-,  $\alpha, \beta$ -Dibrompropionsäure oder Zimmtsäuredichlorid, Zimmtsäuredibromid und Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure (S. 251).

**Abkömmlinge der Zimmtsäure.** Methylester Schmp.  $33^0$ , Sdep.  $263^0$ . Aethylester Sdep.  $271^0$ . Phenylester Schmp.  $72^0$ , Sdep.  $206^0$  (15 mm), s. Zimmtsäure. Brenzcatechinester Schmp.  $129^0$  (B. 11, 1220; 18, 1945; 25, 3533). Styrylester, *Styracin*, Schmp.  $14^0$ . Chlorid Schmp.  $35^0$ , Sdep.  $154^0$  (25 mm). Anhydrid Schmp.  $130^0$  (B. 27, 284). Amid Schmp.  $141^0$ . Anilid Schmp.  $151^0$ . Nitril Schmp.  $11^0$ , Sdep.  $254^0$  (B. 15, 2544; 27, R. 262).

**In der Seitenkette substituirte Halogenzimmtsäuren.** a. Phenylmonohalogenacrylsäuren. Während die Structurtheorie zwei isomere Phenylmonochloracrylsäuren voraussehen lässt, sind thatsächlich von jeder dieser Structurisomeren zwei Modificationen bekannt. Man pflegt dieselben als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorzimmtsäure und Allo- $\alpha$ - und Allo- $\beta$ -chlorzimmtsäure zu unterscheiden (B. 22, R. 741; A. 287, 1).

$\alpha$ -Chlorzimmtsäure  $C_6H_5 \cdot CH:CCl \cdot CO_2H$ , Schmp.  $137^0$ , entsteht 1) aus Phenyl- $\alpha, \beta$ -dichlorpropionsäure mit alkoholischem Kali, 2) aus Benzaldehyd, monochloressigsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid, 3) aus Phenyl- $\alpha$ -chlormilchsäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, 4) aus dem



Aldehyd mit  $\text{CrO}_3$  (B. 24, 249). Allo- $\alpha$ -chlorzimmtsäure, Schmp.  $111^\circ$ , entsteht neben der  $\alpha$ -Chlorzimmtsäure nach Bildungsweise 1).

$\beta$ -Chlorzimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  Schmp.  $132,5^\circ$  und Allo- $\beta$ -chlorzimmtsäure, Schmp.  $142^\circ$ , entstehen durch Addition von Salzsäure an Phenylpropionsäure.

$\alpha$ -Bromzimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CBr}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $130^\circ$ , und Allo- $\alpha$ -bromzimmtsäure, Schmp.  $120^\circ$  (Glaser's  $\beta$ -Bromzimmtsäure), entstehen aus Phenyl- $\alpha,\beta$ -dibrompropionsäure mit alkoholischem Kali. Die letztere geht beim Erhitzen in die höher schmelzende  $\alpha$ -Bromzimmtsäure über und liefert in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt „*künstliche Isozimmtsäure*“ neben Allozimmtsäure. Wahrscheinlich ist letztere das primäre Product der Reaction, das durch Bromzink in die künstliche Isozimmtsäure umgewandelt wird. Beide geben bei der Oxydation Benzaldehyd.

$\beta$ -Bromzimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CBr}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $133^\circ$ , und Allo- $\beta$ -bromzimmtsäure, Schmp.  $158,5^\circ$ , entstehen nebeneinander durch Addition von Bromwasserstoff an Phenylpropionsäure. Die letztere geht beim Erhitzen in die niedriger schmelzende  $\beta$ -Bromzimmtsäure über und giebt bei der Reduction neben Zimmtsäure auch „*künstliche Isozimmtsäure*“.

b. Phenyl-dihalogenacrylsäuren entstehen durch Addition der Halogene an Phenylpropionsäure. Dichlorzimmtsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}:\text{CCl}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $120^\circ$  (B. 25, 2665).  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dibromzimmtsäure, Schmp.  $139^\circ$  und  $100^\circ$  (B. 25, 2665). Dijodzimmtsäure, Schmp.  $121^\circ$  (B. 24, 4113).

### Die labilen Modificationen der Zimmtsäure s. S. 270:

Natürliche Isozimmtsäure Schmp.  $45\text{--}47^\circ$  ( $57^\circ$ ), monoklin (B. 23, 147).

Allozimmtsäure . . . . . „  $66^\circ$ , monoklin (B. 27, 2048).

Künstliche Isozimmtsäure „  $43,5\text{--}46^\circ$ , monoklin (A. 287, 7).

Sämmtliche Modificationen krystallisiren in Formen des monoklinen Systems, die keinerlei Beziehung zu einander zeigen. Axenverhältnisse und Neigungswinkel sind völlig verschieden. Die Krystalle der künstlichen Isozimmtsäure sind durch ihre ausgezeichnete Spaltbarkeit gekennzeichnet, die den beiden anderen labilen Modificationen abgeht.

Die Zimmtsäure selbst ist in keine ihrer labilen Modificationen umwandelbar. Die Allozimmtsäure bildet ein in Ligroïn schwer lösliches, bei  $83^\circ$  schmelzendes Anilinsalz, das auch aus der natürlichen und der künstlichen Isozimmtsäure leicht entsteht.

Die „natürliche Isozimmtsäure“ ist bis jetzt nur in den Spaltsäuren der Nebenalkaloïde des Cocaïns aufgefunden worden neben gewöhnlicher und Allozimmtsäure. Die Allozimmtsäure dagegen wurde aus Benzalmalonsäure neben viel Zimmtsäure und aus Allo- $\alpha$ - und Allo- $\beta$ -bromzimmtsäure neben „künstlicher Isozimmtsäure“ durch Reduction in alkoholischer Lösung, sowie aus den beiden Isozimmtsäuren mit Anilin erhalten. Die Allozimmtsäure geht in alkoholischer Lösung mit Bromzink behandelt in künstliche Isozimmtsäure über und liefert mit Chlor und Brom von dem Zimmtsäuredichlorid und Zimmtsäuredibromid verschiedene Additionsproducte: Allozimmtsäuredichlorid und Allozimmtsäuredibromid (S. 251). Conc. Schwefelsäure wandelt die drei labilen Modificationen in gewöhnliche Zimmtsäure um.

Setzt man eine Lösung von Allozimmtsäure in Benzol dem Sonnenlicht aus, so geht die Allosäure allmählich in gewöhnliche Zimmtsäure über. Zusatz einer kleinen Menge Jod befördert diese Umwandlung wesentlich (B. 28, 1446).

Die „natürliche Isozimmtsäure“ verwandelt sich ebenfalls unter dem Einfluss kleiner Mengen Jod, oder durch Sonnenlicht, durch Aufkochen und durch Erhitzen mit Wasser auf  $260^{\circ}$  in gewöhnliche Zimmtsäure (B. **23**, 516).

Ausserdem sind in den isomeren *Truxillsäuren* (s. d.) vier polymere Dizimmtsäuren bekannt geworden, in denen wahrscheinlich Diphenyltetramethylen dicarbonsäuren vorliegen.

$\alpha$ -Amidozimmtsäure  $C_6H_5.CH:C(NH_2).CO_2H$  zersetzt sich bei  $240^{\circ}$  bis  $250^{\circ}$ , bei raschem Erhitzen unter Bildung von Phenylvinylamin. Ihr salzsaures Salz wird durch Erhitzen ihres Benzoyllactimids mit Salzsäure auf  $120^{\circ}$  erhalten. Die Säure selbst lässt sich durch Natriumacetat oder Soda aus dem Chlorhydrat abscheiden.  $\alpha$ -Acetamidozimmtsäure  $C_6H_5.CH:C(NHCOCH_3).CO_2H + 2H_2O$  schmilzt wasserfrei bei  $190^{\circ}$  unter Zersetzung. Sie entsteht aus dem Acetlactimid mit Natronlauge.

$\alpha$ -Acetamidozimmtsäurelactimid  $C_6H_5.CH:C \begin{smallmatrix} CO \\ > \end{smallmatrix} NCOCH_3$ , Schmp.  $146^{\circ}$ , entsteht aus  $\alpha$ -Amidophenylmilchsäure mit Essigsäureanhydrid und aus Glycocoll, Benzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

$\alpha$ -Benzoylamidozimmtsäurelactimid  $C_6H_5.CH:C \begin{smallmatrix} CO \\ > \end{smallmatrix} NCOC_6H_5$  schmilzt bei  $165^{\circ}$ . Es entsteht durch Condensation von Hippursäure und Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat; s. Phenylbrenztraubensäure S. 255. Durch Erhitzen mit verdünnten Alkalien geht das Lactimid in die  $\alpha$ -Benzoylamidozimmtsäure über, die sich bei  $275^{\circ}$  unter Bildung von Phenyläthylaldehyd zersetzt (A. **275**, 1; **284**, 36).

Im Benzolrest monosubstituirte Zimmtsäuren sind isomer mit den entsprechenden in der Seitenkette monosubstituirten Zimmtsäureabkömmlingen.

1. Monohalogenzimmtsäuren sind von den drei Nitrozimmtsäuren ausgehend dargestellt worden (B. **16**, 2040; **18**, 961; **25**, 2109).

o-, m-, p-Chlorzimmtsäure schmelzen bei  $200^{\circ}$ ,  $176^{\circ}$  und  $241^{\circ}$ .

o- und m-Bromzimmtsäure schmelzen bei  $212^{\circ}$  und  $178^{\circ}$ .

o- m-, p-Jodzimmtsäure schmelzen bei  $213^{\circ}$ ,  $181^{\circ}$  und  $255^{\circ}$ .

2. Nitrozimmtsäuren. Durch Eintragen von Zimmtsäure in Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 entstehen neben p-Nitrozimmtsäure 60 pct. o-Nitrozimmtsäure, die sich durch die geringere Löslichkeit des Aethylesters der p-Nitrosäure in Alkohol bequem voneinander trennen lassen. Durch Verseifung der reinen Aethylester mittelst Natriumcarbonat oder verdünnter Schwefelsäure erhält man die reinen Säuren (A. **212**, 122, 150; **221**, 265). Ferner können die drei isomeren Nitrozimmtsäuren aus den drei Mononitrobenzaldehyden (S. 176) mit der Perkin'schen Reaction (S. 269) gewonnen werden:

o-, m-, p-Nitrozimmtsäure schmelzen bei  $240^{\circ}$ ,  $197^{\circ}$  und  $286^{\circ}$ .

o-, m-, p-Nitrozimmtsäureaethylester schmelzen bei  $44^{\circ}$ ,  $78^{\circ}$ ,  $138^{\circ}$ .

Durch Oxydation gehen die drei Nitrozimmtsäuren in die drei Nitrobenzaldehyde (S. 176) und Nitrobenzoesäuren (S. 201) über. Mit Brom vereinigen sich o- und p-Nitrozimmtsäure und ihre Ester; s. S. 251 und Nitrophenylpropionsäuren.

3. Amidozimmtsäuren können aus den drei Mononitrozimmtsäuren durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhalten werden; vorthheilhaft erfolgt die Reduction mit Ferrosulfat in alkalischer Lösung (B. **15**, 2294; A. **221**, 266).



o-, m-, p-Amidozimmtsäure schmelzen bei 158°, 181° und 176°. Durch Kochen ihrer Diazoverbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren sind die oben beschriebenen Halogenzimmtsäuren, durch Kochen mit Wasser o-, m-, p-Cumarsäure (S. 276, 278) erhalten worden.

Abkömmlinge der o-Amidozimmtsäure. o-Amidozimmtsäureaethylester, Schmp. 77°, bildet hellgelbe Nadeln. Er entsteht durch Reduction von o-Nitrozimmtsäureaethylester in Alkohol mit Zinn und Salzsäure (B. 15, 1422).

o-Aethylamidozimmtsäure  $C_2H_5.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$ , Schmp. 125°, aus o-Amidozimmtsäure mit Jodaethyl und alkohol. Kalilauge (B. 15, 1423).

Benzoyl-o-amidozimmtsäure  $C_6H_5CO.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$ , Schmp. 192°, entsteht aus N-Benzoyltetrahydrochinaldin durch Oxydation (B. 25, 1263).

Carbostyrylbildung. Abweichend von dem Verhalten der o-Amidohydrozimmtsäure zeigt die freie o-Amidozimmtsäure beim Erhitzen für sich keine innere Anhydridbildung, sie verhält sich ähnlich wie die o-Cumarsäure. Die innere Anhydridbildung erfolgt aber beim Erhitzen von o-Amidozimmtsäure mit Salzsäure (B. 13, 2070) oder 50 pctiger Schwefelsäure (B. 18, 2395). Das so entstehende Anhydrid ist das von Chiozza 1852 durch Reduction der o-Nitrozimmtsäure mit Schwefelammonium entdeckte Carbostyryl, welches man sowohl als Lactam wie als Lactim auffassen kann:



Nach der zweiten Formel ist das Carbostyryl nichts anderes als  $\alpha$ -Oxychinolin, womit seine anderen Bildungsweisen und seine Umwandlungsreactionen in Einklang stehen. Es wird daher erst später bei dem Chinolin abgehandelt, ebenso wie die von beiden Formeln sich ableitenden Alkylverbindungen.

4. o-Nitrosoaethylamidozimmtsäure  $NO.N(C_2H_5).C_6H_4CH:CH.CO_2H$  schmilzt unter Zersetzung bei 150°, entsteht aus o-Aethylamidozimmtsäure. Siehe auch Aethylisindazolessigsäure.

5. o-Hydrazinzimmtsäure  $NH_2NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$  schmilzt bei 171° unter Zersetzung in Indazol  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH.NH \\ N- \end{Bmatrix}$  (s. d.) und Essigsäure. o-Sulfohydrazinzimmtsäure  $SO_3H.NH.NH.C_6H_4CH:CH.CO_2H$ , aus o-Diazozimmtsäurechlorhydrat mit Natriumsulfid. Sie zerfällt beim Behandeln mit heisser Salzsäure in die o-Hydrazinzimmtsäure und o-Hydrazinzimmtsäurelactam  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH:CH.CO \\ [2]N(NH_2)- \end{Bmatrix}$  Schmp. 127° (A. 221, 274).

6. Sulfozimmtsäuren entstehen aus der Zimmtsäure mit rauchender Schwefelsäure (A. 173, 8); die m-Verbindung ist aus m-Benzaldehydsulfosäure (S. 177) kernsynthetisch erhalten worden.

Sowohl in der Seitenkette als im Benzolrest substituirte Zimmtsäuren.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitro-o-amidozimmtsäure, Schmp. 240° und 254°, aus o-Amidozimmtsäure.  $\alpha$ ,m-Dinitrozimmtsäure  $NO_2[3]C_6H_4.CH:C(NO_2)CO_2H$ , aus m-Nitrozimmtsäureester mit Salpeterschwefelsäure (A. 229, 224).  $\alpha$ ,p-Dinitrozimmtsäure, p-Nitrophenyl- $\alpha$ -nitroacrylsäure, aus p-Nitrozimmtsäure (A. 229, 224). Siehe auch  $\omega$ ,p-Dinitrophenylaethylen (S. 262) und p-Amidophenylalanin (S. 248).



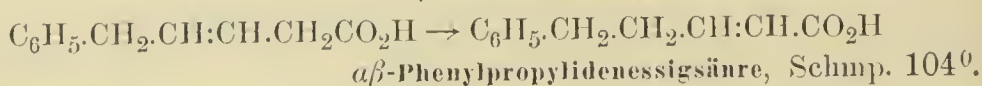
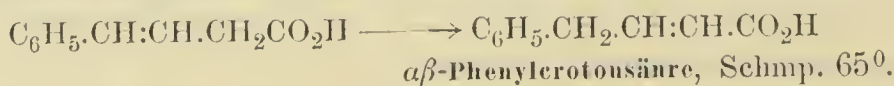
**Homologe Zimmtsäuren.** Im Benzolrest alkylsubstituirte Zimmtsäuren entstehen durch Condensation alkylirter Benzaldehyde mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Aus den drei Tolylaldehyden: o-, m-, p-Methylzimmtsäure,  $\beta$ o-, m-, p-Tolylacrylsäure, Schmp. 169°, 115° und 196°. Aus Cuminol: p-Cumenylacrylsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 158°. Sie giebt beim Nitriren, neben der p-Nitrosäure, o-Nitrocumenylacrylsäure, die dieselben Umwandlungsreactionen zeigt, wie die o-Nitrozimmtsäure (B. 19, 255).

$\alpha$ -Alkylsubstituirte Zimmtsäuren entstehen durch Condensation von Benzaldehyd mit propionsäurem, oder mit buttersäurem Natrium und Essigsäureanhydrid (A. 227, 57).

$\alpha$ -Methylzimmtsäure,  $\alpha$ -Benzalpropionsäure,  $\beta$ -Phenylmethacrylsäure  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 78°, Sdep. 288°, bildet sich auch aus Propionsäurebenzylester mit Natrium (B. 20, 617). Phenylangelikasäure,  $\alpha$ -Aethylzimmtsäure,  $\alpha$ -Benzal-n-buttersäure  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 104° (B. 23, 978).

Höhere  $\omega$ -Phenyl-n-olefincarbonsäuren entstehen aus Lactoncarbonsäuren unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  beim Erhitzen und durch Reduction von Phenyldiolefinicarbonsäuren.

Phenylisocrotonsäure,  $\beta$ -Benzalpropionsäure  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  schmilzt bei 86°, siedet bei 302° unter theilweisem Zerfall in Wasser und  $\alpha$ -Naphthol. Sie entsteht durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und Umlagerung aus Phenylparaconsäure (S. 258) und aus Phenyltrimethylentricarbonsäure (B. 25, 1155) beim Erhitzen. Mit Bromwasserstoff verbindet sie sich zu  $\gamma$ -Phenyl- $\gamma$ -brombuttersäure, die mit Sodalösung behandelt, Phenylbutyrolacton bildet, in das die Phenylisocrotonsäure auch mit verdünnter Schwefelsäure übergeführt werden kann (S. 250).  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Methylphenylisocrotonsäure, Schmp. 110° und 112° (A. 255, 262). Hydrocinnamenylacrylsäure  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 31°, entsteht aus Cinnamenylacrylsäure (S. 281) durch Natriumamalgam. Bemerkenswerth ist der Uebergang von Phenylisocrotonsäure und Hydrocinnamenylacrylsäure in isomere Säuren unter Verschiebung der doppelten Bindung beim Kochen mit Natronlauge (A. 283, 309):



**Atropasäure,  $\alpha$ -Phenylacrylsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{CO}_2\text{H} \\ \searrow \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$ , Schmp. 106°. Diese mit der gewöhnlichen Zimmtsäure structurisomere Säure entsteht aus Tropasäure (S. 247) und aus Atrolactinsäure (S. 247) beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barythydrat. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, mit den Wasserdämpfen flüchtig, leicht löslich in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Mit Chromsäuremischung oxydirt bildet sie Benzoösäure, mit Aetzkali verschmolzen  $\alpha$ -Tolnylsäure und Ameisensäure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam geht sie in Hydratropasäure (S. 187), von Chlor- und Bromwasserstoff in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Halogenhydratropasäuren (S. 247) über.

Durch andauerndes Schmelzen, oder durch Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure wird die Atropasäure in zwei polymere Isatropasäuren,

*Diatropasäuren* ( $C_9H_8O_2$ )<sub>2</sub>, Schmp. 237° und 206°, umgewandelt, die zu der Atropasäure wohl in einem ähnlichen Verhältniss stehen, wie die Truxillsäuren zur Zimmtsäure (B. 28, 137).

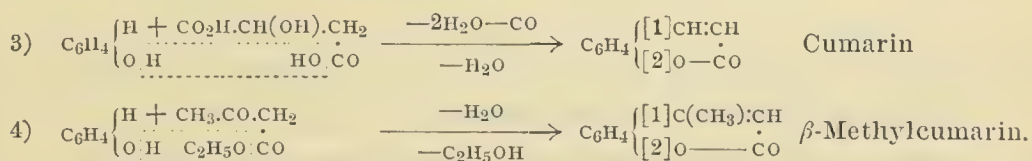
*Methylatropasäure*  $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \swarrow CO_2H \\ \searrow CH_2CH_3 \end{smallmatrix}$ , Schmp. 135°, entsteht aus Phenyl-essigsäure und Paraldehyd mit Essigsäureanhydrid (B. 19, R. 251).

## 7. Oxyphenylolefin-carbonsäuren.

**A. Monoxyphenylolefin-carbonsäuren.** Bildungenweisen: Oxyphenylolefin-carbonsäuren entstehen 1) aus den entsprechenden Amidophenylolefin-carbonsäuren durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser (B. 14, 479), 2) kernsynthetisch aus Phenolaldehyden durch Erhitzen mit den Natriumsalzen und Anhydriden der Fettsäuren (Perkin'sche Reaction S. 269, 274).

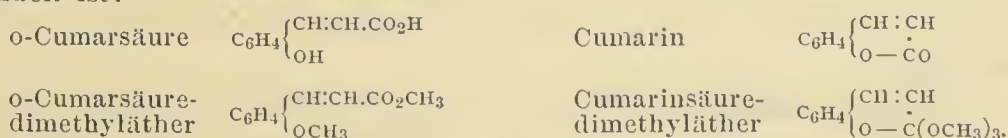
Zu den inneren Anhydriden oder  $\delta$ -Lactonen der o-Oxyzimmtsäure, den sog. Cumarinen, führen folgende Kernsynthesen (v. Pechmann): 3) Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol und Aepfelsäure, wobei wahrscheinlich zunächst der Halbaldehyd der Malonsäure sich bildet und mit dem Phenol condensirt.

4) Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol und Acetessigester oder Monalkylacetessigester:



Die Anfangsglieder der Oxyphenylolefinmonocarbonsäuren sind die Monoxyzimmtsäuren, die aus den drei Amidozimmtsäuren nach Bildungsweise 1) entstehen. Besonders wichtig ist die o-Oxyzimmtsäure oder o-Cumarsäure, der das  $\delta$ -Lacton: *Cumarin* entspricht. Behandelt man das Cumarin mit Basen, so entstehen Salze, die mit den o-cumarsauren Salzen isomer sind und aus diesen Salzen werden isomere Dialkyläther erhalten.

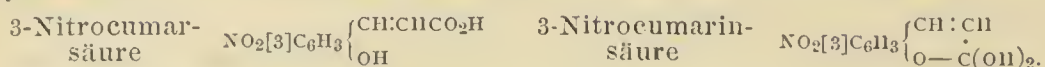
Man bezeichnet die Salze und Aether des Cumarins auch als  $\alpha$ -cumarsaure, die Salze und Aether der o-Cumarsäure als  $\beta$ -cumarsaure Salze und Aether. Die Ursache dieser Isomerie beruht sehr wahrscheinlich darauf, dass in den cumarinsäuren Salzen und Aethern der Lactonring noch vorhanden ist:



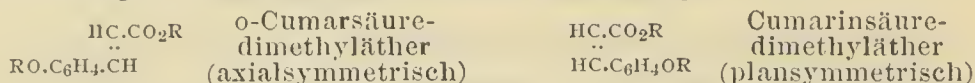
Substituirt man das in o-Stellung zum Phenolsauerstoff des Cumarins stehende Wasserstoffatom durch die Nitrogruppe, so lässt sich aus den Salzen die freie Nitrocumarinsäure abscheiden, vor der freien 3-Nitrocumarsäure dadurch ausgezeichnet, dass sie leicht durch Abspaltung von



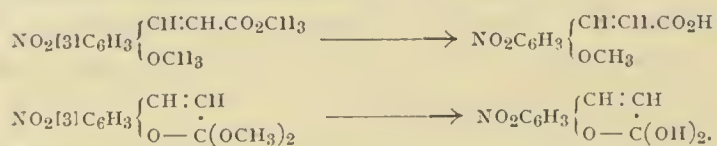
Wasser in 3-Nitrocumarin zurückgeht; beiden Säuren entsprechen Di-alkylester:



Man hat die Verschiedenheit der o-Cumarsäure- und der Cumarinsäureäther auch auf verschiedene Lagerung der Atomgruppen im Raum bei gleichartiger Structur zurückführen wollen (vgl. I, 41):



Letztere Hypothese lässt jedoch das verschiedene Verhalten der isomeren Dimethyläther der 3-Nitrocumarsäure und 3-Nitrocumarinsäure unerklärt. Der 3-Nitrocumarsäuredimethyläther giebt beim Verseifen mit Sodalösung Methyläthersäure, der 3-Nitrocumarinsäuredimethyläther: 3-Nitrocumarinsäure. Würde bei gleichartigen Bindungsverhältnissen der Unterschied der beiden isomeren Dimethyläther ausschliesslich in der räumlichen Lagerung beruhen, so wäre das verschiedene Verhalten des o-Nitrocumarinsäuredimethyläthers weder voraus- noch einzusehen, während es bei der Auffassung des o-Nitrocumarinsäuredimethylesters als eine Art „Kohlensäureester“ selbstverständlich erscheint (A. 254, 181):



Das Cumarin und seine Homologen und Abkömmlinge werden zu einer Gruppe vereinigt im Anschluss an die o-Cumarsäure abgehandelt.

**o-Oxyzimmtsäure, o-Cumarsäure**  $\text{HO}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $208^\circ$ , isomer mit Hydrocumarilsäure, Phenylbrenztraubensäure u. a. m., findet sich im Steinklee, *Melilotus officinalis*, neben o-Hydrocumarinsäure und in den Fahamblättern von *Angrecum fragans*. Sie entsteht aus o-Amidozimmtsäure (s. d.) und aus Cumarin durch Kochen mit concentrirter Kalilauge oder leichter mit Natriumaethylat (B. 18, R. 28; 22, 1714). Ihre Acetylverbindung wird aus Salicylaldehydnatrium und Essigsäureanhydrid erhalten (S. 275).

Die o-Cumarsäure ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Sie bildet beim Erhitzen kein Cumarin, wohl aber die durch Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid entstehende Acet-o-cumarsäure. Durch Natriumamalgam wird sie in o-Hydrocumarinsäure oder Melilotsäure (S. 219) verwandelt, durch Alkalien in Essigsäure und Salicylsäure gespalten.

**2-Methoxy-zimmtsäure** ( $\beta$ )  $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $182^\circ$ , entsteht aus Salicylaldehydimethyläther mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und durch Umlagerung aus Methyleumarinsäure (s. d.). Sie wird durch Natriumamalgam in Methyläthermelilotsäure, mit Brom in Methylätherdibrommelilotsäure umgewandelt. **o-Cumarsäuredimethyläther** ( $\beta$ )  $\text{CH}_3\text{O}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH:CH.CO}_2\text{CH}_3$ , Sdep.  $293^\circ$ , aus dem Chlorid der vorher be-



schriebenen Säure mit Methylalkohol. Acet-o-cumarsäure  $\text{CH}_3\text{CO.O}[\text{2}]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $149^\circ$ , aus Salicylaldehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (B. 20, 284), s. Cumarin.

3-Nitrocumarsäure ( $\beta$ )  $\text{NO}_2[\text{3}]\text{C}_6\text{H}_3[\text{2}](\text{OH})\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$  entsteht bei längerem Erhitzen des Dimethyläthers mit Natronlauge. Sie erleidet durch Erhitzen mit Wasser, Alkohol oder Bromwasserstoff keine Zersetzung (Unterschied von der 3-Nitrocumarinsäure). Methyläthersäure, Schmp.  $193^\circ$ , aus 3-Nitrosalicylaldehydmethyläther, und aus dem Dimethyläther, Schmp.  $88^\circ$ , mit Soda (s. o.). Der letztere entsteht aus dem Silbersalz der Methyläthersäure mit Jodmethyl (B. 22, 1710).

Cumarin  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CH:CH} \\ [2]\text{O}-\text{CO} \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $67^\circ$ , Sdep.  $290^\circ$ , findet sich im Waldmeister, *Asperula odorata*, in den Tonkabohnen von *Dipterix odorata*, im Steinklee, *Melilotus officinalis*. Künstlich gewinnt man es durch Erhitzen von Acet-o-cumarsäure (B. 10, 287), dem Einwirkungsproduct von Essigsäureanhydrid auf Natriumsalicylaldehyd (A. 147, 230) oder von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf Salicylaldehyd (Perkin sen., B. 8, 1599). Es besitzt den Wohlgeruch des Waldmeisters und wird in der Parfümerie zur Darstellung von Waldmeisteressenz verwendet.

Cumarin löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. In Kalilauge löst es sich mit gelber Farbe, wobei zunächst cumarinsaures Kalium entsteht, aus dem schon  $\text{CO}_2$  Cumarin abscheidet. Beim Kochen mit conc. Kalilauge geht es in cumarsaures Kalium über. Durch Natriumamalgam wird es in wässriger Lösung zu Melilotsäure (S. 219) reducirt. Es verbindet sich mit Cyankalium (A. 285, 384).

Cumarinmonomethylestersäure, Schmp.  $88^\circ$ , und Cumarinsäuredimethylester, Sdep.  $275^\circ$  (Constitution s. o. S. 275), entstehen durch Erhitzen von Natriumcumarin mit Jodmethyl auf  $150^\circ$ . Beide Verbindungen gehen beim Erlützen in die entsprechenden o-Cumarsäureabkömmlinge über. Die Methyläthersäure verwandelt sich auch im Sonnenlicht, in alkoholischer Lösung ausgesetzt, in die isomere 2-Methoxy-zimmtsäure. Cumaroxim, Schmp.  $131^\circ$  (B. 19, 1662), entsteht aus Thiocumarin mit Hydroxylamin.

Cumarinbromid  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2$ , Schmp.  $105^\circ$ , entsteht aus Cumarin mit Brom in  $\text{CS}_2$ , giebt mit alkoholischer Kalilauge  $\alpha$ -Bromencumarin  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CH:CHBr} \\ [2]\text{O}-\text{CO} \end{smallmatrix}\right.$ , durch Kochen beider mit alkoholischer Kalilauge entsteht Cumarilsäure (s. d.). Thiocumarin  $\text{C}_6\text{H}_4\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CH:CH} \\ [2]\text{O}-\text{CS} \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $101^\circ$ , goldgelbe Nadeln, aus Cumarin, oder o-Cumarsäure mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  (B. 19, 1661).

3-Nitrocumarinsäure  $\text{NO}_2[\text{3}]\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CH:CH} \\ [2]\text{O}-\text{C}(\text{OH})_2 \end{smallmatrix}\right.$  (?) schmilzt rasch erhitzt unter Abspaltung von Wasser bei  $150^\circ$  und geht bei gelindem Erwärmen mit Wasser oder Alkohol in ihr Anhydrid: 3-Nitrocumarin über, aus dem sie beim Kochen mit Soda entsteht. Sie bildet lange gelbe Prismen. Aus dem Silbersalz und Jodmethyl wird der 3-Nitrocumarinsäuredimethyläther  $\text{NO}_2[\text{3}]\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CH:CH} \\ [2]\text{O}-\text{C}(\text{OCH}_3)_2 \end{smallmatrix}\right.$  (?). Constitution s. S. 275 u. 276.

Homologe Cumarine.  $\alpha$ -Alkylcumarine wurden nach Bildungsweise 2) (S. 277) unter Anwendung von Propionsäure-, Buttersäure-, Iso-

valeriansäureanhydrid und den Natriumsalzen gewonnen:  $\beta$ -Alkylencumarine aus Phenolen und Acetessigester mit Schwefelsäure (B. 17, 2188) nach Bildungsweise 4) (S. 275). Aus den  $\alpha$ -Alkylcumarinen wurden mit  $P_2S_5$ :  $\alpha$ -Alkylthiocumarine (S. 277) und aus diesen mit Hydroxylamin:  $\alpha$ -Alkylcumarinoxime (S. 277) bereitet (B. 24, 3459), deren Schmelzpunkte den Schmelzpunkten der  $\alpha$ -Alkylcumarine selbst hinzugefügt sind:

$\alpha$ -Methylenamarin	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH : C(CH_3) \\ O - \dot{C}O \end{array} \right.$	Schmp. 90° (Th. 122°; Ox. 166°).
$\beta$ -Methylenamarin	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} C(CH_3) : CH \\ O - \dot{C}O \end{array} \right.$	„ 125°.
$\alpha$ -Aethylenamarin	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH : C(C_2H_5) \\ O - \dot{C}O \end{array} \right.$	„ 71° (Th. 93°; Ox. 157°).
p, $\beta$ -Dimethylenamarin	$CH_3[4]C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} C(CH_3) : CH \\ O - \dot{C}O \end{array} \right.$	„ 148°.
$\alpha$ -Isopropylcumarin	$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH : C.CH(CH_3)_2 \\ O - \dot{C}O \end{array} \right.$	„ 54° (Th. 81°; Ox. 171°).

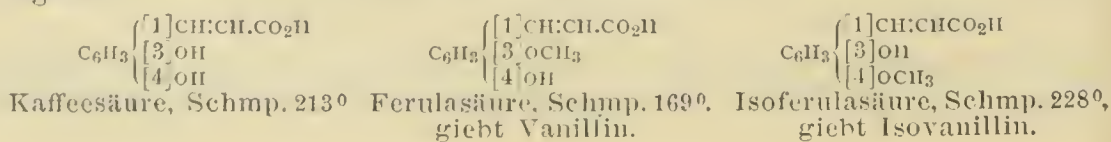
m-Cumarsäure  $HO[3]C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ , Schmp. 191°, wurde aus m-Amidozimmtsäure und aus m-Oxybenzaldehyd dargestellt (B. 15, 2049, 2297). Nitro-m-cumarsäuren s. B. 22, 292. 6-Amido-m-cumarsäure, aus o-Nitrozimmtsäure durch Elektrolyse (B. 27, 1936).

p-Cumarsäure  $HO[4]C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ , Schmp. 206°, entsteht aus p-Amidozimmtsäure, aus p-Oxybenzaldehyd, durch Kochen von Aloëauszug mit Schwefelsäure (B. 20, 2528) und durch Spaltung des Glycosids *Naringin* (s. d.). Methyl-p-cumarsäure, Schmp. 154°, aus Anisaldehyd.

Die Phenolalkyläther der Cumarsäuren bilden bei der Einwirkung von Bromwasserstoff und dann von Sodalösung durch Abspaltung von  $CO_2$  Aether ungesättigter Phenole, s. o- und p-Vinylanisol S. 263, ähnlich wie Styrol aus  $\beta$ -Bromhydrozimmtsäure entsteht (S. 261).

**B. Dioxypheñylolefinarbonsäuren.** Von den bekannten Dioxyzimmtsäuren sind die Kaffeesäure oder 3,4-Dioxyzimmtsäure, die der Protocatechusäure (S. 220) entspricht, und die Umbellsäure oder 2,4-Dioxyzimmtsäure die wichtigsten, da sie selbst, oder einfache Abkömmlinge von ihnen, sich in Pflanzen finden, oder als Spaltungsproducte von Pflanzenstoffen auftreten, und die 3-Methylkaffeesäure oder Ferulasäure in das werthvolle Vanillin (S. 212) umgewandelt werden kann.

**Kaffeesäure,  $\beta$ ,3,4-Dioxypheñylacrylsäure, 3,4-Dioxyzimmtsäure** und ihre Methyl- und Methylenäthersäuren gehen durch Reduction in Hydrokaffeesäuren und deren Aethersäuren (S. 223), durch Oxydation in Protocatechusäure und deren Aether über. Oxydirt man die Acetverbindungen der beiden Methylätherkaffeesäuren mit Kaliumpermanganat, so entstehen zunächst die Acetverbindungen der beiden Methylätherprotocatechualdehyde. Aus dem Protocatechualdehyd und seinen Aethern sind die Kaffeesäuren und ihre Aethersäuren mit Hülfe der Perkin'schen Reaction (S. 269) synthetisch dargestellt worden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geben Kaffeesäure und ihre Aethersäuren: Protocatechusäure und Essigsäure:





Die Kaffeesäure entsteht beim Kochen von Kaffeegeerbsäure (S. 225) mit Kalilauge, sie findet sich im Schierling, *Cicuta virosa* (B. 17, 1922). Eisenchlorid bringt in ihrer Lösung eine grüne Färbung hervor, welche auf Zusatz von Soda dunkelroth wird.

**Ferulasäure**, *m-Methoxy-p-oxyzimmtsäure* findet sich im Harze von *Asa foetida* und ist aus Vanillin, sowie aus *m-Methoxy-p-nitrozimmtsäure*, dem Einwirkungsproduct von Salpetersäure auf *m-Methoxyzimmtsäureäther* (B. 18, R. 682) erhalten worden. Acetverbindung Schmp. 196°.

**Isoferulasäure**, *m-Oxy-p-methoxyzimmtsäure*, *Hesperitinsäure* ist zuerst durch Spaltung des Glycosides Hesperidin (s. d.) erhalten worden. Beide Methyläther können auch durch theilweise Methylierung der Kaffeesäure erhalten werden, wobei hauptsächlich Isoferulasäure entsteht. Acetverbindung Schmp. 199°.

**Dimethylkaffeesäure**  $(\text{CH}_3\text{O})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$ , Schmp. 181° (B. 14, 959).

**Piperonylacrylsäure**  $(\text{CH}_2\text{O}_2)[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$ , Schmp. 232° (B. 13, 757).

**Diacetkaffeesäure**  $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$ , Schmp. 190° (B. 11, 686).

**$\alpha$ -Homokaffeesäure**, *3,4-Dioxy- $\alpha$ -methylzimmtsäure*, Schmp. 193°; ihre Monomethyläthersäure, die **Homoferulasäure**  $(\text{CH}_3\text{O})(\text{OH})[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ , Schmp. 168°, giebt beim Glühen mit Kalk Isoeugenol (S. 265) (B. 15, 2063).

**$\alpha$ -Hydropiperinsäure**  $(\text{CH}_2\text{O}_2)[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH:CH.CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 78°, entsteht aus Piperinsäure (S. 281) mit Natriumamalgam. Sie wandelt sich beim Kochen mit Natronlauge (S. 274) in  **$\beta$ -Hydropiperinsäure**  $(\text{CH}_2\text{O}_2)[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$ , Schmp. 131°, um. Die  $\beta$ -Säure giebt mit Natriumamalgam die sog. **Piperhydronsäure**  $(\text{CH}_2\text{O}_2)[3,4]\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}_2]_4\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 98°.

**Umbellsäure**, *2,4-Dioxyzimmtsäure*  $(\text{HO})_2[2,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{CH:CH.CO}_2\text{H}$  zerfällt sich gegen 240°. Sie entsteht durch Kochen mit Kalilauge aus

**Umbelliferon**, *4-Oxycumarin*  $\text{HOHC}_6\text{H}_3\begin{matrix} [1]\text{CH:CH} \\ [2]\text{O}-\text{CO} \end{matrix}$ , Schmp. 240°. Es finden sich in der Rinde des Seidelbastes, *Daphne mezereum*, und entsteht bei der Destillation verschiedener Umbelliferonharze, wie *Galbanum* und *Asa foetida*. Synthetisch entsteht es aus  $\beta$ -Resorecyaldehyd nach Bildungsweise 2) (S. 275) und aus Resorcin mit Aepfelsäure nach Bildungsweise 3) (S. 275). Es riecht ähnlich wie Cumarin, verhält sich ebenso gegen Kalilauge. Seine Alkyläther zeigen ähnliche Isomerieerscheinungen, wie sie im Anschluss an *o*-Cumarsäure und Cumarin (S. 275) erörtert wurden (B. 19, 1778).

**$\beta$ -Methylumbelliferon**, *4-Oxy- $\beta$ -methylcumarin*, *Resocyanin*  $\text{HOHC}_6\text{H}_3\begin{matrix} [1]\text{C}(\text{CH}_3):\text{CH} \\ [2]\text{O}-\text{CO} \end{matrix}$ , Schmp. 185°, entsteht aus Resorcin und Acetessigester oder Acetylcyanessigester mit Schwefelsäure (B. 26, R. 314). Siehe auch Resacetophenon S. 213.

**$\alpha,\beta$ -Dimethylumbelliferon**, Schmp. 256° (B. 16, 2127). Die entsprechenden Körper wurden aus Orcin nach Bildungsweisen 3) und 4) (S. 275) erhalten (B. 17, 1649, 2188).

**3-Oxycumarin**, Schmp. 280—285° unter Zersetzung, und **5-Oxycumarin**, Schmp. 249°, entstehen durch Behandlung von Brenzcatechin und von Hydrochinon mit Aepfelsäure und Schwefelsäure (B. 18, R. 333).



**C. Trioxyzimmtsäuren.** Innere Anhydride,  $\delta$ -Lactone von Trioxyzimmtsäuren sind das **Daphnetin**, 3,4-Dioxycumarin, Schmp. 255<sup>0</sup>, und das **Aesculetin**, 4,5-Dioxycumarin, die aromatischen Spaltungsproducte der isomeren Glycoside Daphnin (s. d.) und Aesculin (s. d.). Die diesen Dioxycumarinen entsprechenden Trioxyzimmtsäuren: **Aesculetinsäure** und **Daphnetinsäure** sind nur in Form von Aethersäuren und Aetherestern bekannt. Die Triäthyläther geben bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat: Triäthoxybenzoësäuren, die durch Abspaltung von CO<sub>2</sub> in Triäthoxybenzole übergehen (B. 15, 2082; 17, 1086; 20, 1119).

**D. Tetraoxyzimmtsäuren.** Im Fraxetin, Schmp. 227<sup>0</sup>, dem aromatischen Spaltungsproduct des Glycosides Fraxin (s. d.), liegt der Monomethyläther eines Trioxycumarins vor. Auch synthetisch dargestellte Isomere des Fraxetins sind bekannt (B. 27, R. 130).

**S. Phenylacetylcabonsäuren.** Die der Propiolsäure entsprechende Phenylpropiolsäure ist wichtig wegen ihren genetischen Beziehungen zum Indigo und Isatin.

**Phenylpropiolsäure** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C:C.CO<sub>2</sub>H, Schmp. 136<sup>0</sup>, entsteht aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromzimmtsäure beim Kochen mit alkoholischem Kali, aus Phenylacetylnatrium (S. 263) mit CO<sub>2</sub> (1870 Glaser, A. 154, 140), aus  $\omega$ -Bromstyrol (S. 262) mit CO<sub>2</sub> und Natrium. Mau gewinnt sie aus dem Dibromid des Zimmtsäureaethylesters (S. 251) durch Kochen mit alkoholischem Kali. Mit Wasser auf 120<sup>0</sup> erhitzt, zerfällt sie in Phenylacetylen und CO<sub>2</sub>. Durch Addition von Wasserstoff aus Natriumamalgaui geht sie in Hydrozimmtsäure (S. 187), mit Zinkstaub und Eisessig, oder Natrium und Alkohol in Zimmtsäure (B. 22, 1181) über, durch Addition von Chlor- und Bromwasserstoff giebt sie  $\beta$ -Halogen- und Allo- $\beta$ -halogenzimmtsäure (S. 271). Sie verbindet sich mit Halogenen zu Phenyl dihalogenacrylsäuren (S. 271), mit Hydrazinhydrat und Phenylhydrazin zu 3-Phenylpyrazolon (s. d.) und 1,3-Diphenylpyrazolon (B. 27, 783), mit Natriummalonsäureester zu einer Tricarbonsäure, die durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung: Phenylglutaconsäure (S. 286) liefert (B. 27, R. 163).

**Phenylpropiolsäureaethylester** C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C:C.CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Sdep. 260<sup>0</sup> bis 270<sup>0</sup>, geht leicht in Benzoylessigester (S. 255) über.

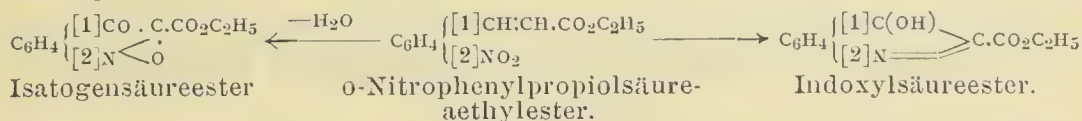
Chlorid Sdep. 131<sup>0</sup> (25 mm). Amid Schmp. 99<sup>0</sup> (B. 25, 3537).

**o-Nitrophenylpropiolsäure** zersetzt sich bei 156<sup>0</sup>, sie entsteht aus dem Dibromid des o-Nitrozimmtsäureesters durch Kochen mit alkoholischem Kali (Baeyer, A. 212, 140). Beim Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO<sub>2</sub> und o-Nitrophenylacetylen, durch Kochen mit Alkalien entsteht Isatin. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die o-Nitrophenylpropiolsäure unter Umwandlung in die isomere Isatogensäure, die sogleich in CO<sub>2</sub> und Isatin zerfällt. Ihr Silbersalz explodirt heftig beim Erhitzen.

Beim Erwärmen mit alkalischen Reductionsmitteln, wie Traubenzucker und Kalilauge oder xanthogensaurem Kali, auch durch Schwefelwasserstoff und Eisenvitriol, geht sie glatt

in Indigoblau (s. d.) über (1880 Baeyer, B. 13, 2259). Trotz des verhältnissmässig hohen Preises wird daher die o-Nitrophenylpropionsäure technisch dargestellt, um besonders beim Zeugdruck als Ersatz des natürlichen Indigo zu dienen.

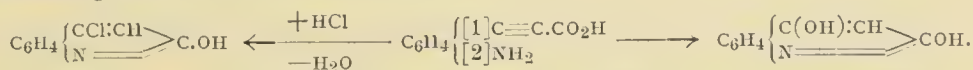
o-Nitrophenylpropionsäureaethylester, Schmp. 60°, entsteht aus der Säure mit Alkohol und Salzsäure und verwandelt sich beim Lösen in Schwefelsäure in den isomeren *Isatogensäureester*, mit Schwefelammonium in *Indoxylsäureester* (B. 14, 1741):



p-Nitrophenylpropionsäure schmilzt bei 198° unter Zersetzung und entsteht aus dem Dibromid des p-Nitrozimmtsäureesters (s. o-Nitrosäure). Durch Kochen mit Wasser zerfällt sie in CO<sub>2</sub> und p-Nitrophenylacetylen (S. 263). Beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100° bildet sie p-Nitroacetophenon (S. 180). Ihr Aethylester, Schmp. 126°, geht durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 35° in p-Nitrobenzoylessigsäure (S. 256) über.

o-Amidophenylpropionsäure schmilzt bei 129° unter Zersetzung in CO<sub>2</sub> und o-Amidophenylacetylen (S. 263). Sie entsteht durch Reduction der Orthonitrophenylpropionsäure mit Eisenvitriol und Ammoniak (B. 16, 679). Sie scheidet sich als gelbliches Krystallpulver ab. Durch Kochen mit Wasser bildet sie o-Amidoacetophenon (S. 180).

Durch Kochen mit Salzsäure entsteht γ-Chlorcarbostyryl, durch Erhitzen mit Schwefelsäure γ-Oxycarbostyryl, wobei eine ringförmige Atom-schliessung stattfindet (B. 15, 2147):



Durch Einwirkung von Natriumnitrit auf ihr HCl-Salz entsteht ihr Diazochlorid, das bei 70° Cinnolinoxycarbonsäure (s. d.) bildet.

m-Methylphenylpropionsäure CH<sub>3</sub>[3]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C:C.CO<sub>2</sub>H, Schmp. 109° (B. 20, 1215).

**9. Phenyldiolefin-carbonsäuren** wurden aus Zimmtaldehyd mit Hülfe der Perkin'schen Reaction (S. 269) erhalten. Cinnamenylacrylsäure C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH:CH.CO<sub>2</sub>H, Schmp. 165°. Nitril, Sdep. 285°, aus Cinnamenyleyanacrylsäure (S. 285). o- und p-Nitrosäure, Schmp. 217° und 271°, wurden aus o- und p-Nitrocinnamenylaceton (S. 268) mit ClONa erhalten (A. 253, 356). o-Amidosäure schmilzt bei 176° unter Zersetzung (B. 18, 2332). Cinnamenylcroton- und Cinnamenylangelicasäure schmelzen bei 157° und 126°.

**Piperinsäure**, 3,4-Methylenedioxy-cinnamenylacrylsäure (CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [3,4]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH:CH.CH:CH.CO<sub>2</sub>H, Schmp. 217°, entsteht neben Piperidin (s. d.) aus Piperin (s. d.) beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung. Synthetisch wurde sie aus Piperonylacrolein (S. 267) mit Hülfe der Perkin'schen Reaction dargestellt und aus Piperonylenmalonsäure (S. 285) (B. 28, 1190). Durch Reduction mit Natriumamalgam geht die Piperinsäure in α- und β-Hydropiperinsäure (S. 279), durch Addition von 4 Brom in Tetrabromid über. Kaliumpermanganat oxydirt sie in verdünnter Lösung bei 0° zu Piperonal und Traubensäure (B. 23, 2372). Beim Schmelzen mit Kali-



hydrat zerfällt die Piperinsäure in Essigsäure, Oxalsäure und Protocatechusäure. Ihr Chlorid liefert mit Piperidin das Piperin (s. d.).

Geschichte. Die Constitution der Piperinsäure wurde 1874 von Fittig und Mielck erkannt, ihre Synthese 1894 von Ladenburg und Scholtz ausgeführt (B. 27, 2958).

$\alpha$ -Methyl-,  $\alpha$ -Aethylpiperinsäure, Schmp. 208° und 179°, wurden wie die Piperinsäure synthetisch dargestellt (B. 28, 1187).

#### IV. Verbindungen, die man als Oxydationsproducte einkerniger aromatischer Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten auffassen kann.

Weit dürftiger und noch ungleichmässiger als die einkernigen aromatischen Polyparaffinalkohole und ihre Oxydationsproducte ist das Gebiet der einkernigen aromatischen Polyalkohole mit ungesättigten Seitenketten und ihrer Oxydationsproducte bebaut. Vor allem fehlen zur Zeit noch völlig die Alkohole und Aldehyde, von denen man die hierher gehörigen Carbonsäuren und ihre Abkömmlinge theoretisch ableiten kann. Eine streng folgerichtige Gliederung des Stoffes wurde daher nicht eingehalten, wenn auch im Grossen und Ganzen die Anordnung dieselbe ist, wie bei den Oxydationsproducten der einkernigen aromatischen Polyparaffinalkohole (S. 226—241, 241—260).

1) Phenylenoxyolefincarbonsäuren. Mit dem Cumarin isomer sind die inneren Anhydride oder Lactone der in freiem Zustand nicht bekannten beiden denkbaren o-Vinylalkoholbenzoësäuren: das Methylenphthalid und das Isocumarin.

**Methylenphthalid**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]C \diagup CH_2 \\ [2]COO \end{Bmatrix}$ , Schmp. 59°, entsteht durch Destillation der Phthalylessigsäure (S. 286). Es riecht wie Phthalid. Sein Dibromid schmilzt bei 98°. **Dichlormethylenphthalid**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]C \diagup CCl_2 \\ [2]COO \end{Bmatrix}$ , Schmp. 128°, entsteht neben **Tetrachlormethylphthalid**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CCl_2.CCl_2 \\ COO \end{Bmatrix}$ , Schmp. 93°, beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch aus Eisessig und Phthalylechloressigsäure (A. 255, 383; 268, 294). **Aethylidenphthalid**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]C \diagup CH.CH_3 \\ [2]COO \end{Bmatrix}$ , Schmp. 64° (B. 19, 838).

**Isocumarin**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH-CH \\ [2]CO-O \end{Bmatrix}$ , Schmp. 47°, Sdep. 285°, entsteht durch Destillation von isocumarincarbonsaurem Silber, vermisch mit Porzellanpulver. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdampf. Beim Erwärmen mit Soda geht es über in

**Anhydro-o-oxyvinylbenzoësäure**  $O(CH:CH[2]C_6H_4CO_2H)_2$ , Schmp. 183°, die beim Erhitzen mit Salzsäure auf 160° das Anhydrid  $O(CH:CH[2]C_6H_4CO)_2O$ , Schmp. 234°, giebt. Imid  $O(CH:CH[2]C_6H_4CO)_2NH$ , Schmp. 285°, aus dem Anhydrid mit alkohol. Ammoniak bei 170° (B. 27, 207).

**Isocarbostryl**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH-CH \\ [2]CO-NH \end{Bmatrix}$ , Schmp. 208°, isomer mit Carbostryl (S. 273), das dem Isocumarin entsprechende Lactam, entsteht aus Isocumarin durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 130° und durch Erhitzen von Isocarbostrylcarbonsäure (S. 286) oder ihrem Silbersalz. Mit Zinkstaub destillirt geht es in Isochinolin (s. d.) über (B. 27, 208).



**3-Methylisocumarin**  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{CH}=\text{C}.\text{CH}_3 \\ [2] \text{CO}-\text{O} \end{array} \right.$ , Schmp.  $118^\circ$ , entsteht durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $180^\circ$  aus dem *ψ*-Diacetylanbenzyleyanid  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{C}=\text{C}(\text{OOCCH}_3)\text{CH}_3 \\ [2] \text{CN} \quad \text{CN} \end{array} \right.$ , Schmp.  $135^\circ$ , dem Product der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf o-Cyanbenzyleyanid (B. 27, 831).

Aus dem 3-Methylisocumarin entsteht mit Ammoniak das entsprechende **3-Methylisocarbostyryl**, Schmp.  $211^\circ$  (B. 25, 3563).

Ein Abkömmling des Oxyvinyleumarins scheint das

**Bergapten**  $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{O} \end{array} \right\} \text{C}_6\text{H}(\text{OCH}_3) \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{O}-\text{CO} \end{array} \right.$  (?), Schmp.  $188^\circ$ , zu sein; es scheidet sich beim Stehen von rohem Bergamottöl aus, das durch Auspressen der frischen Fruchtschalen von *Citrus Bergamia Risso* bereitet wird (B. 26, R. 234).

2) **Phenylaldehydocarbonsäuren**. *p*-Aldehydozimmtsäure  $\text{CHO}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $247^\circ$ , aus Terephtalaldehyd nach der Perkin'schen Reaction (S. 269) (A. 231, 375).

2) **Phenylendicarbonsäuren**. *o*-Zimmtcarbonsäure  $\text{CO}_2\text{H}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , schmilzt bei  $174^\circ$ , wobei sie sich in Phtalidessigsäure (S. 259) verwandelt, aus der sie beim Erwärmen mit Alkalien entsteht. Sie wird auch durch gelinde Oxydation von  $\beta$ -Naphthol mit Kaliumpermanganat erhalten und geht durch weitere Oxydation in *o*-Carbophenylglyoxylsäure (S. 260) über (B. 21, R. 654).

*o*-Cyanzimmtsäure  $\text{CN}[2]\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $252^\circ$ , entsteht aus *α*-Cyanbenzalchlorid mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid und aus *o*-Amidozimmtsäure (B. 24, 2574; 27, R. 262).

*p*-Zimmtcarbonsäure, nicht schmelzbar, sublimirt. Sie entsteht aus Terephtalaldehydsäureester mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (A. 231, 369).

*o*-Phenylendiacrylsäure  $\text{C}_6\text{H}_4[1,2](\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H})_2$ , schmilzt über  $300^\circ$ . Sie entsteht aus *o*-Xylendichlordimalonsäureester mit alkoholischem Kali (B. 19, 435). *p*-Phenylendiacrylsäure, aus *p*-Aldehydozimmtsäureester mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (A. 231, 377) und aus *p*-Xylylen-dibromdimalonsäureester.

4) **Phenylolefinketole**. **Oxymethylenacetophenon**  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}:\text{CH}:\text{CH}.\text{OH}$  bildet aus seiner Natriumverbindung abgeschieden ein wenig beständiges Oel. Seine Natriumverbindung erhält man durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Ameisenester und Benzaldehyd. Früher wurde das Oxymethylenacetophenon als Benzoylactaldehyd (S. 244) aufgefasst. Constitution der Oxymethylenverbindungen s. I, 312. Mit Phenylhydrazin geht es in Diphenylpyrazol (s. d.) über, mit Hydroxylamin giebt es Benzoylactaldoxim s. S. 244.

5) **Phenylxylolefincarbonsäuren** entstehen durch Condensation von aromatischen Aldehyden mit Brenztraubensäure und Eisessig. **Oxymethylenphenylessigester**  $\text{CH}(\text{OH}):\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  s. S. 252.

**Phenyl- $\alpha$ -oxycrotensäurenitril**, **Zimmtaldehydecyanhydrin**,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{C}(\text{OH}).\text{CN}$ , Schmp.  $80^\circ$ , giebt beim Verseifen mit conc. Salzsäure  $\beta$ -Benzoylpropionsäure (S. 256).

$\beta$ -Benzylangelicalacton  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2.\text{COO} \\ \text{C}.\text{CH}_3 \end{array}$  aus Benzylävlinsäure (S. 257) durch Destillation.

6), 7) **Phenylolefin- und -diolefin- $\alpha$ -ketoncarbonsäuren**. **Cinnamylameisensäure**  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CO}_2\text{H}$ , hellgelbe gummiartige Masse.

Sie entsteht auch aus ihrem Nitril, dem bei  $140^{\circ}$  schmelzenden Cinnamylcyanid  $C_6H_5.CH:CH.CO.CN$  (B. **14**, 2472).

o-Nitrocinnamylameisensäure  $NO_2[2]C_6H_4.CH:CH.CO.CO_2H$ , Schmp.  $135^{\circ}$ , aus o-Nitrobenzaldehyd mit Brenztraubensäure. Sie wird durch Alkalien schon in der Kälte unter Abspaltung von Oxalsäure in Indigo (s. d.) verwandelt.

3,4-Methylenedioxcinnamylameisensäure  $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3CH:CH.CO.CO_2H$ , Schmp.  $148-150^{\circ}$  und Piperonylbrenztraubensäure  $(CH_2O_2)[3,4]C_6H_3.CH:CH.CH:CH.CO.CO_2H$ , Schmp.  $165-167^{\circ}$ , aus Piperonal und Piperonylacrolein (S. 267).

8) Phenylolefin- $\beta$ -ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation von Acetessigester und aromatischen Aldehyden mittelst Salzsäuregas (A. **218**, 177). Benzalacetessigester  $C_6H_5.CH:C \begin{smallmatrix} < CO_2C_2H_5 \\ COCH_3 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $59^{\circ}$ , Sdep.  $181^{\circ}$  (17 mm) (A. **281**, 63). m-Nitroester, Schmp.  $112^{\circ}$  (B. **26**, R. 448). Allylbenzoylessigester  $C_6H_5.COCH \begin{smallmatrix} < CO_2C_2H_5 \\ CH_2.CH:CH_2 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $122^{\circ}$  (B. **16**, 2132). Benzaldiaethylacetessigester  $C_6H_5.CH:CH.COC(C_2H_5)_2.CO_2C_2H_5$ , Schmp.  $101^{\circ}$ .

9) Phenylolefin- $\gamma$ -ketoncarbonsäuren entstehen durch Condensation 1) von Aldehyden und Ketoncarbonsäuren mit Säuren oder Alkalien, 2) von Olefindicarbonsäureanhydriden, wie Maleinsäure-, Citraconsäureanhydrid und Benzolen mit Aluminiumchlorid.

$\beta$ -Benzoylacrylsäure  $C_6H_5.CO.CH:CH.CO_2H$  schmilzt wasserfrei bei  $96^{\circ}$ , entsteht aus Maleinsäureanhydrid (s. o.), sowie aus Phenyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxybuttersäure (S. 257) mit  $SO_4H_2$ . Trichloräthylidenacetophenon  $C_6H_5.CO.CH:CH.CCl_3$ , Schmp.  $102^{\circ}$ , entsteht aus Chloralacetophenon (S. 257) mit  $SO_4H_2$ .  $\beta$ -Benzoylerotonsäure  $C_6H_5.CO.C(CH_3):CH.CO_2H$ , Schmp.  $113^{\circ}$ , aus Citraconsäureanhydrid (B. **15**, 891).

$\beta$ -Benzallaevulinsäure  $C_6H_5.CH:C \begin{smallmatrix} < CH_2.CO_2H \\ CO.CH_3 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $125^{\circ}$ , entsteht durch Condensation von Benzaldehyd mit Laevulinsäure in saurer Lösung. Sie geht bei der Destillation in 3-Acetyl-1-naphtol, bei der Oxydation in Phenylitaconsäure, bei der Reduction in  $\beta$ -Benzyllaevulinsäure (S. 257) über. Mit Hydroxylamin giebt sie das neutrale *Lactoxim*: Benzallaevoxim  $C_6H_5.CH:C \begin{smallmatrix} < CH_2.CO \\ CH_3 < C:N.O \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $94^{\circ}$ .

$\delta$ -Benzallaevulinsäure  $C_6H_5.CH:CH.CO.CH_2.CH_2.CO_2H$ , Schmp.  $120^{\circ}$ , entsteht aus Benzaldehyd und Laevulinsäure in alkalischer Lösung. Sie giebt bei der Destillation Benzalangelicalacton, Schmp.  $90^{\circ}$  (B. **24**, 3202).

10), 11) Phenylolefin- und -diolefindicarbonsäuren. Benzalmalonsäure  $C_6H_5.CH:C(CO_2H)_2$  schmilzt unter Bildung von Zimmtsäure und Alloximzäure (S. 271). Sie entsteht aus Benzaldehyd, Malonsäure und Eisessig. Ihr Aethylester, Sdep.  $198^{\circ}$  (13 mm), entsteht aus Benzaldehyd, Malonsäureester und Salzsäure. Er addirt weit leichter als die freie Säure. Der Methylester geht mit Anilin sowie Phenylhydrazin in  $\beta$ -Anilido- und  $\beta$ -Phenylhydrazidobenzylmalonsäuremethylester, Schmp.  $117^{\circ}$  und  $94^{\circ}$ , über (B. **28**, 145). Mit substituirten Benzaldehyden wurden substituirte Benzalmalonsäuren erhalten, z. B. Nitrobenzalmalonsäure, welche durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak in  $\beta$ -Carbostyrlcarbonsäure übergeht (B. **21**, R. 253).

$\alpha$ -Cyanzimmtsäure, Halbnitril der Benzalmalonsäure  $C_6H_5.CH:C \begin{smallmatrix} < CO_2H \\ CN \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $180^{\circ}$ , entsteht aus Benzaldehyd mit Cyanessigsäure in der Wärme, oder beim Aufkochen mit Cyanacetylchlorid. Geht beim Erhitzen in



Zimmtsäurenitril über (S. 279). Methyl- und Aethylester, Schmp. 70° und 50°. Eine grössere Anzahl Halbnitrile von ungesättigten aromatischen Malonsäuren verwandter Constitution sind durch Combination der leichter zugänglichen aromatischen Aldehyde mit Cyanessigsäure erhalten worden (B. 27, R. 262).

**β-Carbstyrilcarbonsäure**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH:C.CO_2H \\ [2]NH.CO \end{Bmatrix}$  entsteht aus o-Amidobenzaldehyd beim Erhitzen mit Malonsäure auf 120° und aus o-Nitrobenzalmalonsäure (S. 284) (B. 21, R. 353). Das Silbersalz giebt beim Erhitzen Carbstyril.

**Cumarincarbonsäure**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH:C.CO_2H \\ [2]O-CO \end{Bmatrix}$ , Schmp. 187°, zerfällt bei 290° in CO<sub>2</sub> und Cumarin (S. 277). Sie entsteht aus Salicylaldehyd, Malonsäure und Eisessig, sowie aus

**Cyanecumarin**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH:C.CN \\ [2]O-CO \end{Bmatrix}$ , Schmp. 182°, das man mit verdünnter Schwefelsäure aus o-Oxybenzaldicyanessigester  $HO[2]C_6H_4CH[CH(CN).CO_2C_2H_5]_2 + \frac{1}{2}H_2O$ , Schmp. 140°, dem Condensationsproduct von Salicylaldehyd und Cyanessigester gewinnt (B. 27, R. 576).

**Cinnamenylmalonsäure, Phenylbutindicarbonsäure**  $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$ , Schmp. 208° (B. 19, R. 350). **Cinnamenyleyanacrylsäure**  $C_6H_5.CH:CH.CH:C(CN)CO_2H$ , Schmp. 212°. **Piperonylmalonsäure**  $(CH_2O)_2[3,4]C_6H_3CH:CH.CH:C(CO_2H)_2$  schmilzt bei 205° unter Zerfall in CO<sub>2</sub> und Piperinsäure (S. 281) (B. 28, 1190).

**Phenylmaleinsäure**  $C_6H_5 \begin{Bmatrix} CH.CO_2H \\ CH_5.C.CO_2H \end{Bmatrix}$  verwandelt sich schon unter 100° in ihr Anhydrid, Schmp. 119°, das aus Phenylbernsteinsäure mit Brom und PBr<sub>3</sub> neben Phenyläpfelsäure entsteht, beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Wasser (B. 23, R. 573).

**Phenylitaconsäure**  $C_6H_5 \begin{Bmatrix} CH:C.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{Bmatrix}$ , Schmp. 172°, entsteht 1) aus Bernsteinsäureester, Benzaldehyd und Natriumaethylat, 2) aus Phenylparaconsäureester mit Natriumaethylat. Sie geht beim Schmelzen, am besten unter vermindertem Druck, in Wasser und ihr Anhydrid, Schmp. 163° bis 166° über, das sich bei jedesmaligem Schmelzen zu einem geringen Theil in das isomere Phenyleitraconsäureanhydrid, Schmp. 60°, verwandelt. Mit Wasser entsteht daraus die Phenyleitraconsäure, Schmp. 103° bis 106°. Setzt man die Phenyleitraconsäure in Chloroformlösung unter Zusatz von wenig Brom dem Sonnenlicht aus, so wird sie zu Phenylmesaconsäure, Schmp. 210°.

Am merkwürdigsten ist die Umwandlung der Phenylitaconsäure in Chloroformlösung, mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom versetzt, im Sonnenlicht in Phenylitaconsäure, Schmp. 148° (B. 26, 40, 2082; 27, 2405) (I, 456).

**Cumariupropionsäure**  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH=C.CH \begin{smallmatrix} <CO_2H \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ [2]O-CO \end{Bmatrix}$  Schmp. 171°, entsteht neben o-Oxyphenylisocrotonsäure aus Salicylaldehyd, brenzweinsäurem Natrium und Essigsäureanhydrid. Sie geht bei der Destillation in α-Aethylcumarin über (A. 255, 285).

**Methylphenylitaconsäure**  $C_6H_5 \begin{Bmatrix} CH_3 > C=C.CO_2H \\ CH_2.CO_2H \end{Bmatrix}$  schmilzt bei 161–163° unter Zersetzung. Sie entsteht aus Bernsteinsäureaethylester, Acetophenon und Natriumaethylat in Aether (A. 282, 288).



**Phenylglutaconsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $154^\circ$ , aus Phenylpropionlsäureester und Natriummalonsäureester (B. **27**, R. 163).

**Benzalglutarsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H})=\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (A. **282**, 338).

**Benzylglutaconsäureester**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})=\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $145^\circ$  (A. **222**, 261).

Aethylester, Sdep.  $203^\circ$  (10 mm), giebt mit wässerigem Ammoniak bei  $100^\circ$ : *Dihydroxybenzylpyridin*, Schmp.  $184^\circ$  (B. **26**, R. 318). (Vgl. Constitution des Pyridins).

12) **Phenylenoxyolefindicarbonsäuren**. In demselben Verhältniss, wie Methylenphtalid und Isocumarin, stehen Phtallylessigsäure und Cumarincarbonsäure zueinander. Phtallylessigsäure und ihre Homologen wurden durch Anwendung der Perkin'schen Reaction (S. 269) auf Phtalsäureanhydrid erhalten:

**Phtallylessigsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\left\{\begin{smallmatrix} \text{C}=\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{COO} \end{smallmatrix}\right.$  schmilzt über  $260^\circ$  unter Zersetzung, sie zerfällt bei der Destillation unter stark vermindertem Druck in  $\text{CO}_2$  und Methylenphtalid (S. 282). Mit Alkali im Ueberschuss giebt sie Benzoylessig-o-carbonsäure (S. 260), mit Wasser erhitzt  $\text{CO}_2$  und o-Acetylbenzoësäure. Beim Erhitzen mit Ammoniak geht sie in Phtalimidelessigsäure über, ähnlich reagiren Alkylamine. Durch Natriummethylat wird die Phtallylessigsäure in das Na-Salz der isomeren Diketohydrindencarbonsäure (s. d.) umgelagert (B. **26**, 953).

**Isocumarincarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CH}=\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ [2]\text{CO}-\text{O} \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $237^\circ$ , entsteht aus o-Carbophenylglycerinsäurelacton (S. 260) beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $160^\circ$ . Siehe auch Isocumarin. Mit Ammoniak geht sie leicht in **Isocarbo-styrlcarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{CH}=\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ [2]\text{CO}-\text{NH} \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $320^\circ$ , über; siehe auch Isocarbo-styrl (B. **25**, 1138).

13) **Phenylenoxyolefintricarbonsäuren**. **Phtalylmalonsäureester**  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{C}=\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ [2]\text{COO} \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $74^\circ$ , entsteht neben Phtalyldimalonsäureester (S. 260) aus Phtalylchlorid und Natriummalonsäureester (A. **242**, 46).

**Phtalyleyanessigester**  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\left\{\begin{smallmatrix} [1]\text{C}=\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CN} \end{smallmatrix} \\ [2]\text{COO} \end{smallmatrix}\right.$  Schmp.  $175^\circ$ , entsteht aus Phtalylchlorid und Natriumcyanessigester (B. **26**, R. 370).

## B. Einkernige hydroaromatische Substanzen, Hydrobenzolderivate.

In der Einleitung zu den carbocyclischen Verbindungen wurde darauf hingewiesen, dass die Behandlung der hydroaromatischen Substanzen die Kenntniss der aromatischen Substanzen voraussetzt (S. 2). In der That waren bei den aromatischen Verbindungen zahlreiche Reactionen, besonders Additionen, zu erwähnen, die zu hydroaromatischen Verbindungen führen. Manche Körper, die bei den aromatischen Verbindungen abgehandelt wurden, es sei nur an

die Chinone (S. 155) erinnert, ist man sogar geneigt, als Abkömmlinge hydroaromatischer Kohlenwasserstoffe aufzufassen. Auch haben wir bei den Fettkörpern Reactionen kennen gelernt, die uns jetzt wieder begegnen werden, bei denen einkernige hydroaromatische Substanzen entstehen. An die wichtigsten Klassen der hydroaromatischen Verbindungen reihen wir die Terpene und Campher (S. 11).

### 1. Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe.

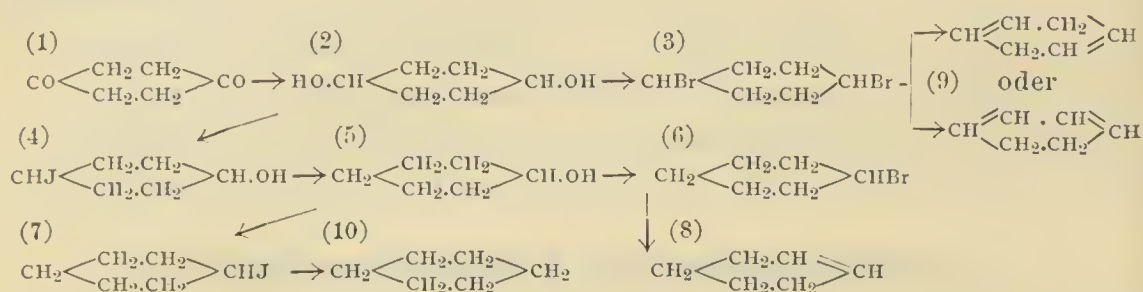
Der Grundkohlenwasserstoff der hydroaromatischen Substanzen ist das Hexahydrobenzol, zu dem sich Tetra- und Dihydrobenzol ähnlich verhalten, wie ein Olefin und ein Diolefin zu dem Paraffin von derselben Anzahl Kohlenstoffatomen. Bei dieser Betrachtung ist die Möglichkeit, dass in den Tetra- und Dihydrobenzolen, sowie ihren Abkömmlingen sog. Parabindungen und Metabindungen, d. h. Bindungen zwischen in p- oder in m-Stellung zueinander befindlichen Ringkohlenstoffatomen vorkommen können, nicht berücksichtigt worden. Derartige Bindungen, besonders Parabindungen, war man geneigt in manchen Terpenen anzunehmen, die mit den synthetisch gewonnenen dihydroaromatischen Kohlenwasserstoffen die grösste Aehnlichkeit zeigen.

Im chemischen Verhalten gleichen die Hexahydrobenzole, die mit Olefinen von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer sind, den Paraffinen, sie gehören zu den Cycloparaffinen (vgl. I, 83; II, 1), die Tetrahydrobenzole gehören zu den Cycloolefinen, die Dihydrobenzole zu den Cyclodiolefinen, während das Benzol selbst, wenn man die von Aug. Kekulé für dasselbe angenommene Formel bevorzugt, das denkbar einfachste Cyclotriolefin ist (vgl. S. 2).

Die Reduction des Benzols zu Hexahydrobenzol wurde zuerst 1867 von Berthelot ausgeführt. Rein erhielt Baeyer 1894 das Hexahydrobenzol im Verlaufe einer Untersuchung, bei der er die einfachsten Vertreter der hydroaromatischen Substanzen, das Hexahydrobenzol, das Tetrahydrobenzol und das Dihydrobenzol, aus dem p-Diketohexamethylen, dem Spaltungsproduct des Succinylobernsteinsäureesters (I, 435) bereiten lehrte. Vor der Einzelbeschreibung der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe möge diese wichtige Versuchsreihe an der Hand einer schematischen Darstellung kurz besprochen werden. Die eingeklammerten Zahlen neben den Namen beziehen sich auf die Formeln des Schemas.

Durch Reduction geht p-Diketohexamethylen (1) in Chinit (2) über, aus dem mit Bromwasserstoff: p-Dibromhexamethylen (3), mit Jodwasserstoff neben p-Dijodhexamethylen das Monojodhydrin (4) des Chinites entsteht, letzteres giebt bei der Reduction: Oxyhexamethylen (5). Brom- und Jodwasserstoff wandeln das Oxyhexamethylen (5) in Brom- und Jodhexamethylen (6, 7) um. Erhitzt man p-Dibromhexamethylen und Monobromhexamethylen mit Chinolin, so erhält man aus ersterem Tetrahydro-

benzol (8), aus letzterem Dihydrobenzol (9), während Monojodhexamethylen mit Zinkstaub und Eisessig zu Hexahydrobenzol (10) reducirt wird:



Die von Stohmann bestimmten Verbrennungswärmen (V.) und die Siedepunkte des Benzols, der drei Hydrobenzole und des Hexan zeigen folgende Werthe und Unterschiede (U.):

			annähernd	
$\text{C}_6\text{H}_6$ (V.) = 779,8	} (U.) = 68,2 Cal.	Sdep. 80,4 <sup>0</sup>	} (U.) = +5 <sup>0</sup>	
$\text{C}_6\text{H}_8$ " = 848,0		" 84—86 <sup>0</sup>		
$\text{C}_6\text{H}_{10}$ " = 892,0		" 82—64 <sup>0</sup>		" = -2,5 <sup>0</sup>
$\text{C}_6\text{H}_{12}$ " = 933,2		" 79—79,5 <sup>0</sup>		" = -3,0 <sup>0</sup>
$\text{C}_8\text{H}_{14}$ " = 991,2		" 69 <sup>0</sup>		" = -10 <sup>0</sup> .

„Die aus diesen Zahlen berechneten Differenzen müssten gleich sein, wenn die Uebergänge gleicher Natur wären.“ Die Grösse der Unterschiede der Differenzen drückt daher auch die Grösse der Verschiedenheit der mit der Reduction verbundenen Vorgänge aus (A. 278, 115). Ueber die Verwerthung der Molekularrefraction zur Erkenntniss der Structurunterschiede dieser Kohlenwasserstoffe vgl. Brühl, B. 27, 1065.

### 1 a. Hexahydrobenzole, Naphtene [*Cyclohexane*].

Hexahydroaromatische Kohlenwasserstoffe bilden den Hauptbestandtheil des kaukasischen Petroleums (I. 82) (Beilstein und Kurbatow, B. 13, 1818), sie sind daher von Markownikow als Naphtene bezeichnet worden. Auch in den durch Destillation von Colophonium bereiteten *Harzölen* sind Hexahydrobenzole aufgefunden worden. Künstlich entstehen sie durch Reduction aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Jodwasserstoffsäure bei hoher Temperatur. Der Aufspaltung durch Wasserstoff setzt das Hexahydrobenzol einen grossen Widerstand entgegen (A. 278, 88). Leichter erhält man sie durch Reduction ihrer Halogensubstitutionsproducte.

Die Hexahydrobenzole unterscheiden sich von den mit ihnen isomeren Olefinen durch ihr höheres specifisches Gewicht und die Unfähigkeit Brom zu addiren. Wie die Paraffine werden sie durch Chlor zunächst in Monochlorsubstitutionsproducte verwandelt, aus denen man Ester von einsäurigen Alkoholen, Amine und Tetrahydrobenzole nach bekannten Methoden bereiten kann. Die Hexahydrobenzole geben durch Einwirkung



von Brom und Aluminiumbromid, sowie schwierig durch Einwirkung von Salpetersäure und Schwefelsäure Substitutionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe. Mit verdünnter Salpetersäure sind jedoch auch Nitrosubstitutionsproducte der Hydrobenzole erhalten worden (B. **25**, R. 107; **28**, 577).

Hexahydrobenzol . .	Sdep. 79°; spec. Gew. 0,7473 (0°).
Hexahydrotoluol . .	„ 100°; „ „ 0,7778 (0°).
Hexahydro-m-xylo! . .	„ 118°; „ „ 0,7814 (0°).
Hexahydro-cumol . .	„ 148°; „ „ 0,787 (20°).
Hexahydromesitylen . .	„ 137°; „ „ —
1,3,4-Hexahdropseudocumol	„ 135°; „ „ 0,7812 (12°).
Hexahydrocymol s. Terpene S. 304.	

Von diesen Kohlenwasserstoffen sind Hexahydrobenzol (B. **28**, 1234), Hexahydrotoluol, Hexahydro-m-xylo! und Hexahdropseudocumol im Naphta des kaukasischen Petroleums, Hexahydrotoluol, Hexahydro-m-xylo!, Hexahydrocumol, Hexahydrocymol im Harzöl gefunden worden.

**Hexahydrobenzol, Naphten, Hexamethylen, Ringhexen** [*Cyclohexan*]  $\text{CH}_2\text{--}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{--CH}_2 \\ \text{CH}_2\text{--CH}_2 \end{smallmatrix}\text{--CH}_2$  entsteht auch durch Reduction von Jodhexamethylen (S. 288) und durch Einwirkung von Natrium auf synthetisches Hexamethylenbromid. Es ist eine petroleumartig riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit (A. **278**, 110; B. **27**, 216).

**Hexahydrotoluol, Heptanaphten** [*Methylcyclohexan*] ist auch aus Suberonylalkohol (S. 10) mit JH bei 140° (B. **25**, R. 858) und aus Perseit (I, 520) erhalten worden. Er liefert mit Brom und Aluminiumbromid Pentabromtoluol, Schmp. 282°.

**Hexahydro-m-xylo!, Oktonaphten** [*1,3-Dimethylcyclohexan*] entsteht auch aus Camphersäure, aus Heptanaphtencarbonsäure mit JH (A. **225**, 110; B. **24**, 2718; **25**, 920) und aus Hexahydro-2,6-dimethylphenol (S. 291).

**Hexahydro-p-xylo!**, aus Bromcampher mit  $\text{ZnCl}_2$  bei 160° (B. **13**, 1407). [*1,3*]-Diaethylhexahydrobenzol, Sdep. 170°, spec. Gew. 0,7957 (22°/4°),  $n_D = 1,4388$  (20°), ist isomer mit Hexahydrocymol, entsteht aus Hexahydro-2,6-diaethylphenol (S. 291).

**Halogensubstitutionsproducte der Hexahydrobenzole.** Bildungsweisen: 1) Durch Substitution von Chlor aus Hexahydrobenzolen. 2) Durch Addition von Halogen und Halogenwasserstoff an Di- und Tetrahydrobenzole. 3) Durch Addition von Halogen an Benzole und Halogenbenzole (S. 41). 4) Aus Oxyhexahydrobenzolen durch Austausch der Hydroxylgruppe gegen Halogen.

Durch die Bildungsweise 3) ist man mit eigenthümlichen Isomererscheinungen bekannt geworden. Man fand zwei isomere Benzolhexachloride und zwei isomere Chlorbenzolhexachloride. Die Ursache dieser Isomerie ist man geneigt in der verschiedenen Stellung der angelagerten Halogenatome zu der Kohlenstoffringebene zu sehen, ähnlich wie bei den isomeren Trithioaldehyden (I, 200) und den isomeren Tri-, Tetra- und Pentamethylendicarbonsäuren (S. 6, 7, 9). Im Anschluss an die Hexahydrobenzole werden nur die nach Bildungsweise 3) dargestellten Additionsproducte abgehandelt, die durch Abspaltung von Halogenwasserstoff schliesslich in Halogensubstitutionsproducte des Benzols übergehen.

$\alpha$ - oder trans-Benzolhexachlorid  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ , Schmp. 157°, Sdep. 218° (345 mm) unter Zerfall in  $3\text{HCl}$  und  $\alpha$ s-Trichlorbenzol (S. 43).  $\beta$ - oder cis-

**Benzolhexachlorid** schmilzt und sublimiert gegen  $310^{\circ}$ . Das  $\alpha$ -Benzolhexachlorid wurde aus Benzol und Chlor im Sonnenlicht erhalten (1825 Faraday, 1835 Mitscherlich, Pogg. A. **35**, 370).  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzolhexachlorid entstehen beim Einleiten von Chlor in siedendes Benzol (1884 Meunier, B. **18**, R. 149; **19**, R. 348) oder noch besser in ein Gemisch von Benzol und 1petiger Natronlange. Man trennt die  $\alpha$ -Verbindung durch Destillation mit Wasserdampf von der wenig flüchtigen  $\beta$ -Verbindung (B. **24**, R. 632) oder durch Chloroform von der viel schwerer löslichen  $\beta$ -Verbindung. Von den beiden Modificationen ist die  $\beta$ -Verbindung die widerstandsfähigere, sie verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Kali weit schwieriger in  $\alpha$ s-Trichlorbenzol als die  $\alpha$ -Verbindung, gegen alkoholisches Cyankalium ist sie unempfindlich, während beim Kochen mit diesem Reagens die  $\alpha$ -Verbindung in  $\alpha$ s-Trichlorbenzol übergeht. In alkoholischer Lösung geht die  $\alpha$ -Verbindung mit Zink in Benzol über (Z. f. Ch. 1871 N. F. **7**, 284, 293).

$\alpha$ - und  $\beta$ -Chlorbenzolhexachlorid  $C_6H_5Cl_7$  schmelzen bei  $146^{\circ}$  und  $260^{\circ}$ , liefern mit alkoholischem Kali 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol (A. **141**, 101; B. **25**, 373). 1,2,4-Trichlorbenzolhexachlorid  $C_6H_3Cl_9$ , Schmp.  $95^{\circ}$ .

Benzolhexabromid  $C_6H_5Br_6$ , Schmp.  $212^{\circ}$ , entsteht aus Benzol und Brom im Sonnenlicht und durch Einwirkung von Brom auf siedendes Benzol. Bei der  $BrH$ -Abspaltung giebt es 1,2,4-Tribrombenzol (Pogg. A. **35**, 374). Es ist isomorph mit  $\alpha$ -Benzolhexachlorid (B. **18**, R. 553).

### 1b. Tetrahydrobenzole, Naphtylene [*Cyclohexene*].

Tetrahydrotoluol ist neben Hexahydrotoluolen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen in der Harzessenz aufgefunden worden. Aus den Hexahydrobenzolen können Tetrahydrobenzole durch Einführung von Cl und Abspaltung von  $CHH$  erhalten worden. Zu den Tetrahydrobenzolen gehören aus Terpenen und ihren Abkömmlingen erhaltene Kohlenwasserstoffe, wie *Carvomenthen* und *Menthen* (S. 311).

**Tetrahydrobenzol**  $CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup CH_2-CH \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} CH$ , Sdep.  $82-84^{\circ}$  (s. S. 288) wird aus Monobromhexamethylen (S. 291) durch Destillation mit Chinolin erhalten. Es ist eine farblose, petroleumähnlich, weniger lauchartig als das Dihydrobenzol riechende Flüssigkeit, die durch concentrirte Schwefelsäure gelb gefärbt wird. Dibromid flüssig. Nitrosochlorid schmilzt bei  $152^{\circ}$ , Nitrosat  $NO.C_6H_{10}.O.NO_2$  bei  $150^{\circ}$  unter Zers. (A. **278**, 107).

### 1c. Dihydrobenzole [*Cyclohexadiene*].

Zu den Dihydrobenzolen gehören wahrscheinlich einige der in der Natur vorkommenden Terpene, denen die künstlich dargestellten Vertreter der Dihydrobenzole im Verhalten sehr ähnlich sind. Von der Gewinnung des einfachsten hierher gehörigen Kohlenwasserstoffs, des Dihydrobenzols, aus Succinylobernsteinsäureester war bereits oben (S. 288) die Rede. Auf demselben Weg wurden aus Dialkylsuccinylobernsteinsäureestern Di-p-alkyldihydrobenzole bereitet.

**Dihydrobenzol** [*Cyclohexadien*]  $CH \begin{smallmatrix} \diagup CH.CH_2 \\ \diagdown CH_2.CH \end{smallmatrix} CH$  oder  $CH \begin{smallmatrix} \diagup CH.CH \\ \diagdown CH_2.CH_2 \end{smallmatrix} CH$  Sdep.  $84-86^{\circ}$ , entsteht aus p-Dibromhexamethylen durch Erhitzen mit Chinolin (S. 287). Es ist eine benzolähnlich, lauchartig riechende Flüssig-



keit, die wie die eigentlichen Terpene an der Luft verharzt,  $\text{MnO}_4\text{K}$ -Lösung sofort entfärbt und sich wie Sylvestren (S. 309) mit conc. Schwefelsäure blau färbt. Dihydrobenzotetrabromid, Schmp. 184—185° (B. 25, 1840).

Dihydrotoluol  $\text{C}_7\text{H}_{10}$ , Sdep. 105—108°, aus Toluol mit  $\text{PH}_4\text{J}$  (A. 155, 271).

Dihydro-o-xylol, Cantharen  $\text{C}_6\text{H}_6[1,2](\text{CH}_3)_2$ , Sdep. 134—135°, entsteht aus Cantharsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , einem Umwandlungsproduct des *Cantharidins*, durch Destillation mit Aetzkalk. Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht es in o-Toluylsäure und o-Phthalsäure über (B. 25, 2453). Es riecht terpeninartig und verharzt an der Luft (1878 Piccard).

m-Dihydroisoxylol  $\text{CH}_3\cdot\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CH}-\text{CH}_2- \\ \text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix}\text{CH}_2$ , Sdep. 132—134°, spec. Gew. 0,8275 (20°), entsteht mit  $\text{ZnCl}_2$  aus Methylheptenon (S. 307, 314). Durch Salpetersäure wird es in Mononitro-m-xylol umgewandelt (A. 258, 326).

Wie das Dihydrobenzol aus dem p-Dibromhexamethylen, so wurden aus den entsprechend gewonnenen Dibromiden die folgenden Dialkyldihydrobenzole bereitet (B. 26, 232), bei denen dieselbe Unsicherheit in Betreff der Constitution besteht, wie bei dem Dihydrobenzol. Das synthetische Dihydrocymol ist mit den Terpenen isomer und ist dem Terpinen sehr ähnlich:

Dihydro-p-xylol, Sdep. 133—134°. Dihydro-p-diaethylbenzol, Sdep. 180° bis 185°. Dihydro-p-methylisopropylbenzol, Dihydro-p-cymol, Sdep. 174°.

Aus Monalkylsuccinylobernsteinsäureestern wurden auf demselben Weg (S. 287) Monalkyldihydrobenzole erhalten.

## 2. Ringalkohole der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe.

Zu den Ringalkoholen gehören einige früher zu den Zuckerarten gerechnete Verbindungen, der Quercit und der Inosit, sowie die bei den Terpenen beschriebenen Ringalkohole der Terpan- oder Menthangruppe (S. 307); andere wurden durch Reduction der entsprechenden aromatischen oder hydroaromatischen Verbindungen gewonnen.

Hexahydrophenol, [*Cyclohexanol*]  $\text{C}_6\text{H}_{11}(\text{OH})$ , Schmp. +15°, Sdep. 158° (720 mm), entsteht aus p-Jodhexahydrophenol, dem Einwirkungsproduct von Jodwasserstoff auf Chinit, durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig. Es riecht wie Fuselöl und ist leichter in Wasser löslich als die aliphatischen Alkohole mit 6 C-Atomen (B. 26, 229). Acetylverbindung Schmp. 104°. Mit  $\text{BrH}$  giebt es das Bromcyclohexan, Sdep. 162° (720 mm), vgl. Tetrahydrobenzol. Hexahydro-2,6-dimethylphenol, Sdep. 174°, und Hexahydro-2,6-diaethylphenol, Schmp. 77°, Sdep. 210°, entstehen aus den entsprechenden Ketonen (S. 293).

Chinit, [*Cyclohexan-1,4-diol*]  $\text{HOCH}\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2- \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\text{CHOH}$ , Schmp. 144°, bildet sich aus p-Diketohexamethylen (S. 293), wie 1892 A. v. Baeyer zeigte, bei der Behandlung mit Natriumamalgam unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$ . Es schmeckt erst süß, dann bitter, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und wird durch Chromsäure zu Chinon oxydirt (B. 25, 1038). Der Chinit dient als Ausgangskörper zur Gewinnung „aller einfachen hydrirten Derivate des Benzols“ (B. 26, 229); er liefert mit Jodwasserstoff das p-Jodcyclohexanol und p-Dijodcyclohexan, ersteres giebt bei der Reduction das Hexahydrophenol, letzteres das Cyclohexan (S. 288). Das p-Dibromcyclohexan geht leicht in Dihydrobenzol (S. 290) über (B. 26, 230). 2,5-Dimethylchinit, aus dem entsprechenden Diketon (B. 25, 2122).



**Phloroglucit**, *s-Trioxylhexamethylen*, [*Cyclohexan-1,3,5-triol*]  
 $\text{HOCH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{OH}) \end{array} \text{CH}_2 + 2\text{n}_2\text{O}$  schmilzt wasserfrei bei  $184^\circ$ , entsteht aus Phloroglucin durch Reduction mit Natriumamalgam in annähernd neutral gehaltener Lösung (B. 27, 357).

**Quercit**, [*Cyclohexanpentol*]  $\text{CH}_2 \begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}(\text{OH}) \end{array} \text{CH}(\text{OH})$ , Schmp.  $235^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +24,16^\circ$ , findet sich in den Eicheln, deren wässriger Auszug durch Vergähung mit Bierhefe von Glycosen befreit wird. Der Quercit gährt nicht mit Hefe, er geht mit HJ-Säure in Benzol, Hexan, Phenol, Chinon und Hydrochinon über (Prunier); durch Oxydation mit Salpetersäure in Schleimsäure (I, 547) und Trioxylglutarsäure (I, 516) (B. 22, 518).

**Inosit**, *Hexahydrohexaoxybenzol*, [*Cyclohexanhexol*]  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$  ist in einer optisch inactiven und zwei activen Modificationen bekannt.

**i-Inosit**, *Phaseomannit*, *Dambose*  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ , schmilzt wasserfrei bei  $225^\circ$ , findet sich im Herzmuskel und im Harn bei übermässiger Wasserzufuhr, ferner in den unreifen Schnittbohnen, den Früchten von *Phaseolus vulgaris* und den unreifen Samen der Gartenerbse. Beim Erhitzen mit HJ-Säure auf  $170^\circ$  bildet der i-Inosit: Phenol, Dijodphenol und Spuren von Benzol (Maquenne). Durch conc. Salpetersäure wird der i-Inosit in Di- und Tetraoxychinon (S. 159), sowie in Rhodizonsäure (S. 160) verwandelt (B. 20, R. 478; 23, R. 26). **Dambonit**  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  ist der Dimethyläther des i-Inosits und findet sich im Kautschuk von Gabon. **i-Inosithexaacetat**, Schmp.  $211^\circ$ .

**d-Inosit**, Schmp.  $247^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +65^\circ$ , aus Pinit mit Jodwasserstoffsäure, verhält sich wie i-Inosit gegen Salpetersäure. **Pinit**, *Matezit*  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_5(\text{OCH}_3)$ , Schmp.  $186^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +65,51^\circ$ , findet sich im Saft von *Pinus lambertina*, ferner im Kautschuk von der Liane *Mateza roritina* aus Madagaskar.

**l-Inosit**, Schmp.  $238^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -55^\circ$ , aus Quebrachit mit Jodwasserstoffsäure, verhält sich wie i-Inosit gegen Salpetersäure. **Quebrachit**  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_5\text{OCH}_3$ , Schmp.  $186^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -80^\circ$ , findet sich in der Quebrachorinde.

Anhang: Unter dem Namen **Phenose**  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{OH})_6$  (?) ist eine amorphe, an der Luft zerfliessliche Substanz beschrieben worden, die süss schmeckt, Fehling'sche Lösung reducirt und nicht zu gähren vermag. Sie wurde durch Sodälösung aus dem Additionsproduct von  $3\text{ClO}_2\text{H}$  an Benzol:  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_3(\text{OH})_3$  erhalten (A. 136, 323).

Ringalkohole des Tetrahydrobenzols: **Tetrahydrophenol** [*1,3-Cyclohexenol*] <sup>1)</sup>  $\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{CHOH}$ , Sdep.  $163^\circ$ , entsteht durch Destillation von p-Jodeyclohexanol (S. 291) mit Chinolin.

**3. Ringamine der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe** wurden durch Reduction der entsprechenden Oxime mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten, zu ihnen gehören die bei den Terpenen abgehandelten Ringamine der Terpan- und Methangruppe. **Amidohexamethylen**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$ , isomer mit Methylpiperidinen, Sdep.  $133^\circ$ , riecht ähnlich wie Coniin; es ist wenig löslich in Wasser. Acetverb. Schmp.  $104^\circ$ . Benzoylverb. Schmp.  $147^\circ$ . Phenylharnstoffabk. Schmp.  $180^\circ$ . Phenylthioharnstoffabk. Schmp.  $147^\circ$ .

<sup>1)</sup> 1 bezeichnet eine doppelte Bindung, die zugesetzte Zahl, hier 3, dass dies Kohlenstoffatom 3 an Kohlenstoffatom 4 doppelt gebunden ist.

m-Diamidohexamethylen  $C_6H_{10}[1,3](NH_2)_2$ , Sdep. 193<sup>0</sup>, riecht wie Aethylen-diamin, löst sich in Wasser; durch salpetrige Säure zerfällt es in Stickstoff und Dihydrobenzol (A. 278, 39). Diacetverb. Schmp. 256<sup>0</sup>.

p-Diamidohexamethylen  $C_6H_{10}[1,4](NH_2)_2$ , flüssig (B. 27, 1449).

Tetrahydro-m-toluidin  $CH_2 \begin{smallmatrix} C(CH_3):CH \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} CH.NH_2$ , Sdep. 152—155<sup>0</sup> (A. 281, 102), Tetrahydro-s-xylylidin  $CH_2 \begin{smallmatrix} C(CH_3)=CH \\ CH(CH_3).CH_2 \end{smallmatrix} CH.NH_2$ , Sdep. 169<sup>0</sup>, entstehen aus den Oximen der entsprechenden Ketone (s. u.).

#### 4. Ringketone der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe.

##### a. Ringketone des Hexamethylens oder Hexahydrobenzols.

**Pimelinketon**, [*Cyclohexanon*], *Ketohexamethylen*  $CH_2 \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} CO$ . Sdep. 155<sup>0</sup>, pfeffermünzartig riechendes Oel, ist 1) durch Oxydation von Hexahydrophenol (S. 291); 2) durch Reduction von Phenol unter Anwendung von Wechselströmen; 3) durch Destillation von n-pimelinsäurem Calcium (I, 445) erhalten worden. Durch Reduction geht es in [*Cyclohexanol*] (S. 291), durch Oxydation mit Salpetersäure in *Adipinsäure* (I, 245) über. Oxim Schmp. 88<sup>0</sup>. Phenylhydrazon, Schmp. 74—77<sup>0</sup>, geht durch Mineralsäuren unter  $NH_3$ -Abspaltung in Tetrahydrocarbazol (s. d.) über (A. 278, 100). 2,6-Dimethyl- und 2,6-Diäthylketohexamethylen, Sdep. 173<sup>0</sup> und 206<sup>0</sup>, entstehen aus den entsprechenden  $\alpha_2$ -Dialkylpimelinsäuren (B. 28, 1341).

[*Cyclohexandione*]. Die Theorie lässt drei isomere Diketohexamethylene voraussehen, von denen zwei, das Dihydroresorcin und das Tetrahydrochinon bekannt sind. Das Dihydroresorcin hat ähnlich, wie viele *Oxymethylen*-verbindungen (I, 312), den Charakter einer einbasischen Säure und ist vielleicht als ungesättigtes Ring-m-ketol aufzufassen.

**Dihydroresorcin**, [*1,3-Cyclohexandion*], m-Diketohexamethylen  $CH_2 \begin{smallmatrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{smallmatrix} CH_2$  oder  $CH_2 \begin{smallmatrix} CH_2-CO \\ CH_2-C(OH) \end{smallmatrix} CH$  schmilzt unter Zersetzung bei 104—106<sup>0</sup>, es entsteht durch Eintragen von reinem Natriumamalgam in eine siedende, wässrige Resorcinlösung unter Einleiten von  $CO_2$ . Das Dihydroresorcin ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich. Durch Oxydation geht es in Glutarsäure und  $CO_2$  über. Es reagiert sauer und zersetzt Alkali- und Erdalkalicarbonate, was im Verein mit der Oxydation zu Glutarsäure für die zweite Formel spricht, andererseits liefert es ein Dioxim  $C_6H_8(NO_2)_2 + 2H_2O$ , das wasserfrei bei 154—157<sup>0</sup> schmilzt; vgl. oben m-Diamidohexamethylen und das m-Dioxyhexahydroisophtalsäurenitril (S. 301) (A. 278, 20).

**Tetrahydrochinon**, [*1,4-Cyclohexandion*], p-Diketohexamethylen  $CO \begin{smallmatrix} CH_2-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} CO$ , Schmp. 78<sup>0</sup> entsteht durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung mit conc. Schwefelsäure aus Succinylobernsteinsäureester. Es verbindet sich mit Natriumbisulfit und liefert ein Dioxim, Schmp. 192<sup>0</sup>; vgl. oben p-Diamidohexamethylen. Durch Reduction geht das p-Diketohexamethylen in *Chinit* (S. 291) über; vgl. auch  $\alpha$ -Dioxyhexahydroterephthalsäure (S. 301).

p-Dimethyl-p-diketohexamethylen, [*2,5-Dimethyl-1,4-cyclohexandion*], Schmp. 93<sup>0</sup>, aus p-Dimethylsuccinylobernsteinsäureester (B. 25, 2122).

**Ketohexantrione**. Das Phloroglucin liefert Abkömmlinge, die sich von der Formel des 1,3,5-Trioxybenzols und solche, die sich von



der Formel des 1,3,5-Triketohexamethylens ableiten. Es wurde im Anschluss an das Pyrogallol und Oxyhydrochinon (S. 153, 154) abgehandelt, ebenso die Hexaalkylabkömmlinge des Phloroglucins.

**Hexaketohexamethylen** ist wahrscheinlich das bei den Chinonen beschriebene Trichinoyl  $C_6O_6 + 8H_2O$  (S. 160).

Halogensubstituierte Ringketone des Hexahydrobenzols entstehen durch andauernde Einwirkung von Chlor und Brom auf Phenole, Chinone und Oxychinone. Mehrere der Ketochloride lassen sich leicht in halogensubstituierte Ketopentenderivate umwandeln, und in hochgechlorte Fettkörper: Ketone, Ketonsäuren und Fettsäuren aufspalten (S. 28, 29).

**Heptachlorresorcin**, [*Heptachlor-1,3-cyclohexandion*]  $CHCl \begin{smallmatrix} \diagup CCl_2 - CO \\ \diagdown CCl_2 - CO \end{smallmatrix} CCl_2$ , Schmp.  $50^0$ , Sdep.  $170^0$  (25 mm), aus Resorcin (S. 148) und Chlor in Chloroform (B. 24, 912). Aufspaltung s. S. 29.

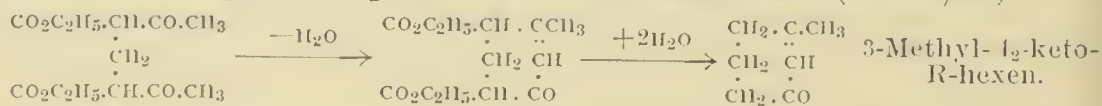
**Chinontetrabromid**, [*2,3,5,6-Tetrabromcyclohexandion*]  $CO \begin{smallmatrix} \diagup CHBr \cdot CHBr \\ \diagdown CHBr \cdot CHBr \end{smallmatrix} CO$  (S. 157). **Hexachlortriketo-R-hexylen**, [*Hexachlor-1,3,5-cyclohexantrion*]  $CCl_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO - CCl_2 \\ \diagdown CO - CCl_2 \end{smallmatrix} CO$ , Schmp.  $48^0$ , Sdep.  $268^0$  (760 mm),  $150^0$  (19 mm), aus Phloroglucin mit Chlor in Chloroform (B. 22, 1473). Aufspaltung s. S. 29.

**Pentabromdiketooxy-R-hexenhydrat**  $CBR_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO - CBr_2 \\ \diagdown CO - CBr \end{smallmatrix} C \cdot OH + H_2O$ , Schmp.  $119^0$  unter Zersetzung. Es entsteht aus Phloroglucin mit Brom in Wasser, bildet bernsteingelbe Krystalle und ist eine starke Säure.

**Hexabromtriketo-R-hexylen**  $C_6Br_6O_3$ , Schmp.  $147^0$  (B. 23, 1729).

**Tri- und Tetrachlortetraketohexamethylen**  $CCl_2 \begin{smallmatrix} \diagup CO - CO \\ \diagdown CO - CO \end{smallmatrix} CCl_2$  schmelzen bei  $158^0$  unter Zersetzung und gegen  $60^0$ . Sie entstehen aus Chloranilsäure und Chlor. Die entsprechenden Bromverbindungen werden aus Bromanilsäure erhalten (B. 25, 845).

**b. Ringketone von Tetrahydrobenzolen** entstehen synthetisch, indem man den Acetessigester mit Aldehydjodiden, wie Methylenjodid, oder besser mit Aldehyden in Gegenwart kleiner Mengen von Basen, wie Diäthylamin oder Piperidin zu 1,5-Diketodicarbonsäureestern, wie Methylen-, Äthyliden-, Isobutylidenacetessigester condensirt. Behandelt man diese Ester mit etwas Salzsäure in Aether, so gehen sie zunächst unter Ringschliessung in Dicarbonsäureester von  $A_2$ -Keto-R-hexenen (S. 298) und dann durch Behandlung mit Alkalien oder verdünnten Säuren durch Verseifung, sowie Abspaltung von  $CO_2$  in diese Ketone selbst über (A. 281, 25):



**3-Methyl- $A_2$ -keto-R-hexen**, Sdep.  $200-201^0$ , bildet eine leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit. Sein Bromadditionsproduct zerfällt von selbst in  $BrH$  und m-Kresol. Oxim, Schmp.  $63^0$ , Sdep.  $130^0$  (18 mm).

**3,5-Dimethyl- $A_2$ -keto-R-hexen**, Sdep.  $211^0$ . Sein Dibromid geht leicht in s-Xylenol (S. 131) über (A. 281, 121).

**3-Methyl-5-isopropyl- $A_2$ -keto-R-hexen**  $CH_2 \begin{smallmatrix} \diagup C(CH_3) - CH \\ \diagdown CH[CH(CH_3)_2] - CH_2 \end{smallmatrix} CO$ , Schmp.  $244^0$ . Sein Dibromid geht leicht in sym. Carvacrol (S. 132) über (B. 26, 1089; 27, 2347).

Als Tetraketotetrahydrobenzolderivat fassen diejenigen Chemiker, die in den Chinonen Ketone sehen, die Rhodizonsäure (S. 159) auf.

Halogensubstituierte Ringketone von Tetrahydroben-



zolen entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Phenole, Aniline, Oxybenzoësauren u. a. m. Sie lassen sich leicht aufspalten, s. S. 28 und 29.

**Heptachlorketotetrahydrobenzole**  $\text{CCl}_2 \begin{smallmatrix} \text{CCl}=\text{CCl} \\ \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}$  u.  $\text{CCl} \begin{smallmatrix} \text{CCl}=\text{CCl}_2 \\ \text{CHCl} \cdot \text{CCl}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}$ ,  $\alpha$ -Verbindung Schmp.  $98^\circ$ ,  $\beta$ -Verbindung Schmp.  $80^\circ$ , entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf m-Chloranilin (B. 27, 547).

**Octochlorketotetrahydrobenzol**  $\text{CCl}_2 \begin{smallmatrix} \text{CCl}=\text{CCl} \\ \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}$  oder  $\text{CCl} \begin{smallmatrix} \text{CCl}=\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}$ . Schmp.  $103^\circ$ , entsteht aus Pentachlorphenol und Chlor in Eisessig und aus Perchlor-m-oxybenzoësaure. Reductionsmittel führen es in Pentachlorphenol über (B. 27, 550).

**Hexachlor-o-diketo-R-hexen**  $\text{CCl}_2 \begin{smallmatrix} \text{CCl}_2-\text{CO} \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{smallmatrix} \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , Schmp.  $93^\circ$  unter Zersetzung. Es entsteht aus Brenzcatechin und aus o-Amidophenolchlorhydrat mit Chlor in Eisessig. Mit  $\text{SnCl}_2$  wird es zu Tetrachlor-o-benzochinon (S. 155) reducirt. Aufspaltung, Umwandlung in ein Cyclopenten-derivat s. S. 28. Aus o-Diamidomethylbenzolen wurden homologe o-Diketo-chloride erhalten (B. 27, 560).

**Pentachlor-m-diketo-R-hexen**  $\text{CCl} \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{CCl}_2 \\ \text{CH} \quad \text{CCl}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}$ , Schmp.  $92^\circ$ , Sdep.  $160^\circ$  (25 mm), entsteht aus Resorcin mit Chlor in Chloroform (B. 23, 3777). Aufspaltung s. S. 29.

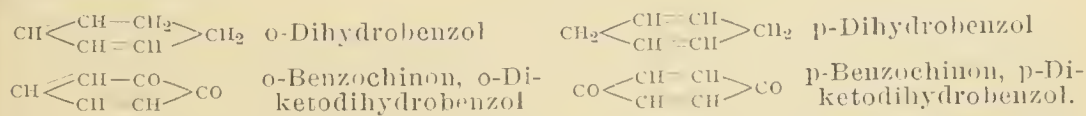
**Hexachlor-m-diketo-R-hexen**  $\text{CCl}_2 \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{smallmatrix} \text{CO}$ , Schmp.  $115^\circ$ , Sdep.  $159^\circ$  (14 mm), entsteht aus 3,5-Dioxybenzoësaure in Eisessig mit Chlor (B. 25, 2688).

**Hexachlor-p-diketo-R-hexen**  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{CCl}_2-\text{CCl}_2 \\ \text{CCl}=\text{CCl} \end{smallmatrix} \text{CO}$ , Schmp.  $89^\circ$ , Sdep.  $184^\circ$  (45 mm), entsteht aus p-Amidophenolchlorhydrat mit Chlor in Eisessig (A. 267, 16). Aufspaltung s. S. 29.

**c. Ringketone der Dihydrobenzole.** Von jedem der beiden der Theorie nach denkbaren Dihydrobenzole leitet sich ein Monoketon ab. Beide Körper sind noch nicht bekannt geworden, wohl aber hat man in dem **Tetrachlorketodihydrobenzol**  $\text{CCl} \begin{smallmatrix} \text{CH}-\text{CCl}_2 \\ \text{CH}=\text{CCl} \end{smallmatrix} \text{CO}$  oder  $\text{CCl}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CCl} \\ \text{CH}=\text{CCl} \end{smallmatrix} \text{CO}$ , Schmp.  $122^\circ$ , und in dem **Hexachlorketodihydrobenzol**  $\text{CCl} \begin{smallmatrix} \text{CCl}=\text{CCl} \\ \text{CCl}=\text{CCl}_2 \end{smallmatrix} \text{CO}$ , Schmp.  $106^\circ$ , Chlorabkömmlinge eines oder beider Ketodihydrobenzole aufgefunden. Die erstere Verbindung entsteht aus o-Trichlorphenol und Chlor, die zweite am bequemsten aus dem bei  $98^\circ$  schmelzenden Heptachlorketotetrahydrobenzol (S. 294) beim Erhitzen (B. 27, 546), auch aus Phenol, Anisol und Pentachloranilin beim Behandeln mit Chlor (B. 28, R. 63).

Ein Ketodihydro-p-cymol ist wahrscheinlich das im Anschluss an die Terpene abgehandelte Carvon.

Ebenso leitet sich von jedem der beiden denkbaren Dihydrobenzole ein Diketon ab:



Bevorzugt man für die Benzochinone, die früher im Anschluss an die Phenole (S. 155–164) abgehandelt wurden, die Diketonformeln, so liegt im p-Benzochinon das p-Diketodihydrobenzol vor, und seine zahlreichen Abkömmlinge leiten sich alsdann ebenfalls vom p-Diketodihydrobenzol ab. Das o-Benzochinon würde o-Diketodihydrobenzol sein. Es ist nur in Form seiner Tetrahalogensubstitutionsproducte bekannt, die bei den Benzochinonen vor den Parachinonen besprochen sind.

## 5. Hydroaromatische Carbonsäuren.

An die hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe, Ringalkohole, Ringamine und Ringketone schliessen sich zahlreiche hydroaromatische Carbonsäuren, daran diesen Carbonsäuren entsprechende hydroaromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone, die jedoch bis jetzt nur ganz vereinzelt erhalten worden sind. Ausser den einfachen Carbonsäuren sind Oxy- und Ketocarbonsäuren bekannt geworden. Zu den ersteren gehören die Shikimisäure (S. 298) und die Chinasäure (S. 297), zu den letzteren der Succinylobernsteinsäure-ester (S. 301), ein für die Synthese der einfachsten hydroaromatischen Verbindungen (S. 287) sehr wichtiges Ausgangsmaterial.

### 1. Hydroaromatische Monocarbonsäuren.

A1. Hexahydrobenzoësäuren, Hexamethylen-carbonsäuren, *Naphtensäuren* sind durch Reduction der kochenden amyl- oder caprylalkoholischen Lösungen der Benzoësäure und ihrer Homologen mit metallischem Natrium oder durch Reduction der Natriumsalzlösung der Benzoësäure mit Natrium im  $\text{CO}_2$ -Strom (B. 24, 1865) erhalten worden (B. 25, 3355). Nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen sind sie mit den im Erdöl von Baku vorkommenden sog. „*natürlichen Naphtensäuren*“ isomer und nicht identisch (B. 27, R. 195, 197). Aehnlich wie Fettsäuren aus Malonsäuren, so hat man Hexamethylenmonocarbonsäuren aus Hexamethylen-1,1-dicarbonsäuren (S. 298) durch Erhitzen bereitet. Die letzteren Verbindungen werden synthetisch dargestellt.

Die Hexamethylen-carbonsäuren sind schwache Säuren, sie werden beim Erhitzen mit Jodwasserstoff zu hexahydroaromatischen Kohlenwasserstoffen, *Naphtenen*, mit gleichviel C-Atomen im Molekül reducirt. Man bezeichnet sie daher auch als *Naphtensäuren*.

Hexahydrobenzoësäure, *Naphtensäure* ( $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $28^\circ$ , Sdep.  $232^\circ$ , entsteht durch Reduction von Benzoësäure (s. d.),  $\text{A}_2$ -Tetrahydrobenzoësäure (A. 271, 261), p-Dimethylamidobenzoësäure (B. 27, 2829) und Cyclohexanol-1-carbonsäure (B. 27, 1231); ferner durch Erhitzen von Hexamethylen-1,1-dicarbonsäure. Calciumsalz ( $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2$ ) $_2\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Methyl-ester Sdep.  $182^\circ$ . Aethyl-ester Sdep.  $194^\circ$ . Amid Schmp.  $185^\circ$ .

Hexahydro-o-toluylsäure Schmp.  $51^\circ$ , Sdep.  $241^\circ$ .

Hexahydro-m-toluylsäure flüssig, „  $245^\circ$ .

( $\alpha$ -) Hexahydro-p-toluylsäure Schmp.  $110^\circ$ , „  $246^\circ$ .

( $\beta$ -) Hexahydro-p-toluylsäure flüssig.

Diese vier Säuren wurden durch Reduction der drei Toluylsäuren erhalten (J. pr. Ch. [2] 49, 65; B. 27, R. 195). Die letzte Säure entstand auch aus der  $\text{A}_3$ -Dibromtetrahydrotoluylsäure, dem Additionsproduct von  $2\text{BrH}$  an p-Methylendihydrobenzoësäure (s. d.), durch Reduction (A. 280, 156), die Hexahydro-o-toluylsäure auch aus 2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäure (S. 298) und aus 2-Methyl-1-acetylhexamethylen-carbonsäure-ester (S. 298).

$\alpha$ -Monobromhexahydrobenzoësäure, Schmp.  $63^\circ$ , und  $\alpha$ -Monobromhexahydro-p-toluylsäure, Schmp.  $71^\circ$ , entstehen aus den Chloriden der entsprechenden Hexahydrosäuren mit Brom.

Hexahydroanthranilsäure, *o-Amidohexahydrobenzoësre*  $\text{NH}_2\text{[2]C}_6\text{H}_{10}\text{CO}_2\text{H}$  schmilzt bei  $274^\circ$  unter Zersetzung. Sie entsteht neben Pimelinsäure und Hexahydrobenzoësäure durch Reduction von Anthranilsäure (B. 27, 2470). Hexahydro-*p*-dimethylamidobenzoësäure (B. 27, 2831).

Abkömmlinge der *o*-Amidohexahydrophenyllessigsäure und -propionsäure wurden durch Oxydation von Dekahydrochinolinverbindungen mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  erhalten.

Octohydrocarbostyryl  $\text{C}_6\text{H}_{10}\left\{\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CH}_2 \\ \text{NH}\cdot\text{CO} \end{smallmatrix}\right.$ , Schmp.  $151^\circ$ , giftig (B. 27, 1472).

**A<sub>2</sub>. Tetrahydrobenzoësäuren** kann man aus den  $\alpha$ -Monobromhexahydrosäuren (s. o.) durch Abspaltung von  $\text{BrH}$  mittelst Alkalien oder Chinolin bereiten (A. 271, 207; 280, 163) und durch Reduction der Benzoësäuren und Dihydrobenzoësäuren (B. 26, 457).

$\Delta_1$ -Tetrahydrobenzoësäure  $\text{CH}_2\left\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\rangle\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus  $\alpha$ -Bromhexahydrobenzoësäure und aus  $\Delta_{4,6}$ -Dihydrobenzoësäure.

$\Delta_2$ -Tetrahydrobenzoësäure, *Benzoleinsre*  $\text{CH}_2\left\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\rangle\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , flüssig, Sdep.  $234^\circ$  (A. 271, 234; B. 27, 2471), entsteht aus Benzoësäure.

$\Delta_1$ -Tetrahydro-*p*-toluylsäure, Schmp.  $132^\circ$ .

Isogeraniumsäure  $\text{CH}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}\right\rangle\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $103^\circ$ , Sdep.  $138^\circ$  (11 mm), entsteht aus Geraniumsäure (I, 285) mit conc. Schwefelsäure.

**A<sub>3</sub>. Dihydrobenzoësäuren.**  $\Delta_{4,6}$ -Dihydrobenzoësäure  $\text{CH}\left\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}\cdot\text{CH} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\rangle\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  Schmp.  $94^\circ$ , entsteht durch Oxydation mit Silberoxyd aus Dihydrobenzaldehyd, Sdep.  $121$ – $122^\circ$ , dem Zersetzungsproduct von Anhydroecgonindibromid mit Natriumcarbonat (B. 26, 454). Eine davon verschiedene Dihydrobenzoësäure, Schmp.  $73^\circ$ , entsteht aus  $\Delta_2$ -Tetrahydrobenzoësäuredibromid (B. 24, 2622).

**B. Hexahydrooxybenzoësäuren.**  $\alpha$ -Oxyhexamethylenearbonsäure,  $\alpha$ -Oxyhexahydrobenzoësre, *Cyclohexanol-1-carbonsre*  $\text{CH}_2\left\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\rangle\text{C}\begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  Schmp.  $106^\circ$ , entsteht aus Cyclohexanon (S. 293) mit Blausäure und Salzsäure in Aether; s. auch Hexahydrobenzoësäure.

Hexahydrosalicylsäure, ( $\beta$ -) *Hexahydro-o-oxybenzoësäure*  $\text{CH}_2\left\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\right\rangle\text{CHCO}_2\text{H}$ , Schmp.  $111^\circ$ , entsteht aus Hexahydroanthranilsäure mit salpetriger Säure und durch Reduction von  $\beta$ -Ketoexamethylenearbonsäureester (B. 27, 2472, 2476).

Hexahydro-*m*-oxybenzoësäure (A. 271, 249).

Hexahydro-dioxybenzoësäure, aus  $\Delta_1$ -Dibromhexahydrobenzoësäure (A. 271, 280).

Dihydroshikimisäure, *Hexahydrotrioxybenzoësre*  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_8\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $175^\circ$ , entsteht durch Reduction der Shikimisäure (s. d.) mit Natriumamalgam. Ihr entspricht die Dibromshikimisäure  $(\text{HO})_3\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , die beim Eindampfen mit Wasser in ein bei  $235^\circ$  schmelzendes Bromlacton  $\text{C}_7\text{H}_9\text{BrO}_5$  übergeht.

Chinasaure, *Hexahydro-tetraoxybenzoësäure*  $(\text{HO})_4\cdot\text{C}_6\text{H}_7\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $162^\circ$ , optisch activ, findet sich in den ächten Chinarinden, in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut und in geringer Menge im Wiesenheu. Man gewinnt sie aus den Chinarinden als Nebenproduct des Chinins und setzt sie in der Lösung ihres durch Umkrystallisiren gereinigten Kalksalzes durch Oxalsäure in Freiheit.



Sie zersetzt sich bei der Destillation in Phenol, Hydrochinon, Benzoëssäure und Salicylaldehyd. Mit Wasser und Bleisuperoxyd gekocht geht sie in Hydrochinon, mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure in Chinon (S. 156) über. Durch Schmelzen mit Kali oder Natron giebt sie Protocatechusäure (S. 220). Bei der Gährung von chinasäurem Calcium durch Spaltpilze wird Protocatechusäure gebildet; erfolgt die Gährung bei Luftabschluss, so werden nur Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure erhalten. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird die Chinasäure zu Benzoëssäure reducirt.

Calciumsalz  $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 10H_2O$ . Tetracetylaethylester  $C_6H_7(O.COCH_3)_4.CO_2C_2H_5$ , Schmp.  $135^0$  (B. 22, 1462).

Inactive Chinasäure entsteht aus ihrem Lacton, dem Chinid, durch Kochen mit Kalkmilch. Calciumsalz  $(C_7H_{11}O_6)_2Ca + 4H_2O$ .

Chinid  $C_7H_{10}O_5$ , Schmp.  $198^0$ , optisch inactiv, wird durch Erhitzen der gewöhnlichen optisch activen Chinasäure auf  $220-240^0$  erhalten (B. 24, 1296).

Dioxydihydroshikimisäure, *Hexahydro-pentaoxybenzoëssäure*  $(HO)_5C_6H_6CO_2H$  schmilzt bei  $156^0$  unter Abspaltung von Wasser. Sie ist optisch inactiv und entsteht aus dem bei  $235^0$  schmelzenden Bromlacton (S. 297), dem Zersetzungsproduct der Dibromshikimisäure (S. 297), mit Barytwasser (B. 24, 1294).

Shikimisäure, *Trioxytetrahydrobenzoësre*  $(HO)_3C_6H_6.CO_2H$ , Schmp.  $184^0$ , findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum* (s. Shikimol S. 265). Ihre Umwandlungsproducte, die Dihydro- und Dioxydihydroshikimisäure, sind weiter oben bereits beschrieben.

**C. Ketohydromonocarbonsäuren.** (o-)  $\beta$ -Ketohexamethylencarbonsäureester  $CH_2<\begin{smallmatrix} CH_2.CO \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix}>CHCO_2R$  entsteht beim Erhitzen von Pimelinsäureester mit Natrium und etwas Alkohol (B. 27, 103). (m-)  $\gamma$ -Ketohexamethylencarbonsäure  $CH_2<\begin{smallmatrix} CO.CH_2 \\ CH_2.CH_2 \end{smallmatrix}>CH.CO_2H$  entsteht aus Tetrahydrooxyterephthalsäure beim Erhitzen auf  $115^0$  oder beim Kochen mit Wasser.

2-Methyl-1-acetylhexamethylencarbonsäureester  $CH_2<\begin{smallmatrix} CH_2-CH(CH_3) \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}>C<\begin{smallmatrix} CO_2C_2H_5 \\ COCH_3 \end{smallmatrix}$  entsteht aus Methylpentamethylendibromid und Natriumacetessigester. Er zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in 2-Methylhexamethylencarbonsäure oder Hexahydro-o-toluylsäure (S. 296) und Methylhexamethylenmethylketon, 2-Methylhexahydroacetophenon, Sdep.  $197-200^0$  (B. 21, 737).

3-Methyl- $\Delta_2$ -ketohexenylen-6-carbonsäureester  $CH_3.C<\begin{smallmatrix} CH-CH_2 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}>CHCO_2C_2H_5$ , Sdep.  $151^0$  (22 mm) und 3-Methyl- $\Delta_2$ -ketohexenylen-4-carbonsäureester  $CO<\begin{smallmatrix} CH-C-CH_3 \\ CH_2-CH_2 \end{smallmatrix}>CHCO_2C_2H_5$ , Sdep.  $150^0$  (22 mm), entstehen nebeneinander bei der Einwirkung von Methylenjodid auf Natriumacetessigester (B. 26, 876). Sie lassen sich durch Natronlauge, in welcher der erstere Ester löslich ist, trennen und geben beide beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 3-Methyl- $\Delta_2$ -keto-R-hexen (S. 294).

Aus Aethylidendiacetessigester entstehen die entsprechenden Verbindungen (A. 281, 110).

## 2. Hydroaromatische Dicarbonsäuren.

**A1. Hexahydrodicarbonsäuren.** Je nach der Stellung der Carboxylgruppen zueinander zeigen diese Säuren das Verhalten von Dialkylmalonsäuren, s-Dialkylbernsteinsäuren, s- $\alpha$ -Dialkylglutarsäuren und s- $\alpha$ -Dialkyladipinsäuren.

**Hexamethylenmalonsäuren.** Hexamethylen-1,1-dicarbonsäureester und 2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäureester wurden durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Pentamethylenbromid und Methylpentamethylenbromid erhalten. Die freien Ester spalten beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab und gehen in Hexahydrobenzoësäure und Hexahydro-o-toluylsäure über. 2-Methylhexamethylen-1,1-dicarbonsäure  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $147^\circ$  (B. 21, 735; 26, 2246).

**A2. Hexahydrophthalsäuren.** Nach der Theorie von A. Baeyer (B. 23, R. 577), die auf den räumlichen Vorstellungen von van t'Hoff über die Bindung der C-Atome beruht, sind zwei geometrisch isomere Hexahydrophthalsäuren möglich. Die geometrische Isomerie ist verursacht durch die verschiedene Stellung der Carboxyle in Bezug auf die Ebene des Hexamethylenringes, weshalb die Isomeren als cis- und trans-Formen bezeichnet werden (I, 42, 200; II, 6).

cis-Hexahydro-o-phthalsäure, 1,2-Hexamethylenedicarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $192^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $32^\circ$ , Sdep.  $145^\circ$  (18 mm), und trans-Hexahydro-o-phthalsäure, Schmp.  $215^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $140^\circ$ , entstehen nebeneinander bei der Reduction der  $\Delta_1$ -Tetrahydro-o-phthalsäure. Die cis-Säure ist in Wasser leichter löslich als die trans-Säure. Das Anhydrid der trans-Säure wandelt sich beim andauernden Erhitzen auf  $210^\circ$  bis  $220^\circ$  in das Anhydrid der cis-Säure um (A. 258, 214).

**Hexahydroisophthalsäuren** entstehen nebeneinander bei der Reduction der Isophthalsäure und beim Erhitzen von 1,1,3,3-Hexamethylen-tetracarbonsäure auf  $200\text{--}220^\circ$ . Das Calciumsalz der cis-Säure ist schwerer löslich. cis-Säure, Schmp.  $162^\circ$ , geht mit Salzsäure auf  $180^\circ$  erhitzt theilweise in die trans-Säure, Schmp.  $188^\circ$ , über. Beide Säuren geben mit Acetylchlorid das Säureanhydrid, Schmp.  $119^\circ$  (B. 26, R. 721).

**Hexahydroterephthalsäuren** entstehen durch Reduction von Hydrobromiden der Tetrahydroterephthalsäuren in Eisessig mit Zinkstaub, sowie durch Erhitzen der Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäure auf  $200\text{--}220^\circ$ . In letzterem Fall entsteht die gegen  $200^\circ$  schmelzende trans-Säure vorwiegend, in welche sich die bei  $161^\circ$  schmelzende cis-Säure auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $180^\circ$  verwandelt. In der Löslichkeit erinnern diese drei Paare von Hexahydrophthalsäuren an Fumar- und Maleinsäure, auch sind sie auf ähnliche Weise ineinander überführbar. Man hat sie daher auch als *maleinoide* und *fumaroide* Modificationen voneinander unterschieden.

$\alpha$ -Bromsubstitutionsproducte dieser Säuren hat man aus den Chloriden durch Behandlung mit Brom erhalten. Auch durch Addition von Bromwasserstoff und Brom an die entsprechenden Tetra- und Dihydrodicarbonsäuren entstehen bromsubstituierte Hexahydrocarbonsäuren.

**B. Tetrahydrodicarbonsäuren.** Tetrahydro-o-phthalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindung vier structurisomere theoretisch denkbar. Die beiden Modificationen, bei denen keine der beiden  $\text{CO}_2\text{H}$  Gruppen an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom stehen, lassen noch je eine stereoisomere Modification voraussehen.

$\Delta_1$ -Tetrahydro-o-phthalsäure  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—C.CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—C.CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $120^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $74^\circ$ , entsteht durch Destillation der Dihydropyromellithsäure (S. 303). Durch Kaliumpermanganat wird sie zu Adipinsäure oxydirt (A. 166, 346; 258, 203).

$\Delta_2$ -Tetrahydro-o-phthalsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , Schmp.  $215^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $78^\circ$ , entsteht aus der  $\Delta_1$ -Säure durch Kochen mit Kalilauge unter Verschiebung der doppelten Bindung, und durch Reduction von Phthalsäure oder  $\Delta_{2,6}$ -Dihydrophthalsäure neben

trans- $\Delta_4$ -Tetrahydro-o-phthalsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , Schmp.  $216^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $140^\circ$ . Sie lässt sich mittelst Acetylchlorid von der  $\Delta_2$ -Säure trennen, da sie durch dieses Reagens in der Kälte allein in das ihr entsprechende Anhydrid verwandelt wird (A. 258, 211).

cis- $\Delta_4$ -Tetrahydro-o-phthalsäure, Schmp.  $174^\circ$ . Sie entsteht aus ihrem bei  $58^\circ$  schmelzenden Anhydrid, in welches das Anhydrid der trans- $\Delta_4$ -Säure beim Erhitzen übergeht (A. 269, 202).

Tetrahydro-terephthalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindung zwei structurisomere denkbar, von denen die eine in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann (s. o.).

$\Delta_2$ -Tetrahydro-terephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$  entsteht in zwei isomeren Formen durch Reduction von  $\Delta_{1,3}$ - und  $\Delta_{1,5}$ -Dihydroterephthalsäure. trans-Säure schmilzt gegen  $300^\circ$ . cis-Säure Schmp.  $150^\circ$ . Die letztere ist in Wasser viel leichter löslich als die erstere. Durch Kaliumpermanganat werden sie zu Bernsteinsäure oxydirt. Durch Kochen mit Natronlauge gehen beide Säuren, wie die  $\beta\gamma$ -Hydromuconsäure in  $\alpha\beta$ -Hydromuconsäure (I, 458), über in:

$\Delta_1$ -Tetrahydro-terephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H}.\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , die über  $300^\circ$  schmilzt und sublimirt (A. 258, 7).

**C. Dihydrodicarbonsäuren.** Dihydro-o-phthalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindungen sechs structurisomere denkbar, von denen die eine in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann.

$\Delta_{1,4}$ -Dihydro-o-phthalsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}.\text{CH}_2.\text{C}.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}.\text{CH}_2.\text{C}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , Schmp.  $153^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $134^\circ$ , entsteht beim andauernden Kochen von  $\Delta_{2,4}$ -Dihydrophthalsäure mit Essigsäureanhydrid (A. 269, 204).

$\Delta_{2,4}$ -Dihydro-o-phthalsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}.\text{CH}_2.\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}.\text{CH}:\text{C}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , Schmp.  $179^\circ$ . Anhydrid Schmp.  $103^\circ$ , entsteht aus der Säure mit Essigsäureanhydrid in der Kälte. Die Säure bildet sich aus  $\Delta_{2,6}$ -Dihydro-o-phthalsäuredihydrobromid beim Kochen mit methylalkoholischem Kali. Siehe  $\Delta_{1,4}$ - und  $\Delta_{2,6}$ -Säure.

$\Delta_{2,6}$ -Dihydro-o-phthalsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2.\text{CH}:\text{C}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , Schmp.  $215^\circ$ , Anhydrid Schmp.  $83^\circ$ . Die Säure entsteht durch Rednction von Phthalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung und beim Kochen der  $\Delta_{2,4}$ - und  $\Delta_{3,5}$ -Säure mit Natronlauge. Sie lässt sich durch Strychnin in d- und l-Säure spalten (B. 27, 3185).

trans- $\Delta_{3,5}$ -Dihydrophthalsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}:\text{CH}.\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}:\text{CH}.\text{CH}.\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ , Schmp.  $210^\circ$ , entsteht durch Reduction von Phthalsäureanhydrid mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung.

cis- $\Delta_{3,5}$ -Dihydrophthalsäure, Schmp.  $174^\circ$ . Anhydrid, Schmp.  $99^\circ$ , entsteht aus der trans- $\Delta_{3,5}$ -Säure mit Essigsäureanhydrid.

Dihydroterephthalsäuren sind je nach der Lage der doppelten Bindungen vier structurisomere denkbar, von denen eine, die  $\Delta_{2,5}$ -Säure,



in zwei stereoisomeren Formen auftritt. Sämmtliche Modificationen sind bekannt.

$\Delta_{1,3}$ -Dihydroterephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  entsteht beim Erwärmen von  $\alpha, \alpha_1$ -Dibromhexahydroterephthalsäure und  $\Delta_2$ -Tetrahydroterephthalsäuredibromid mit alkoholischem Kali (A. 258, 23). Dimethylester Schmp.  $85^\circ$ .

$\Delta_{1,4}$ -Dihydroterephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  entsteht aus Terephthalsäure und Natriumamalgam beim Kochen der isomeren Dihydroterephthalsäuren mit Natronlauge (A. 251, 272) und durch Reduction der p-Dichlor- $\Delta_{1,4}$ -dihydroterephthalsäure mit Natriumamalgam (B. 22, 2112). Dimethylester Schmp.  $130^\circ$ .

p-Dichlor- $\Delta_{1,4}$ -dihydroterephthalsäure  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_4$  schmilzt bei  $272\text{--}275^\circ$  unter Zersetzung. Sie entsteht aus Succinylbernsteinsäureester mit  $\text{PCl}_5$  (B. 22, 2106).

$\Delta_{1,5}$ -Dihydroterephthalsäure entsteht beim Kochen von trans- $\Delta_{2,5}$ -Dihydroterephthalsäure mit Natronlauge. Dimethylester verharzt an der Luft (A. 258, 18).

$\Delta_{2,5}$ -Dihydroterephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CH} \\ \text{CH} \cdot \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , cis-Säure und trans-Säure entstehen durch Reduction von Terephthalsäure. Siehe auch  $\Delta_{1,5}$ -Dihydroterephthalsäure. trans-Diphenylester Schmp.  $146^\circ$ . cis-Dimethylester Schmp.  $77^\circ$  (A. 258, 17).

**D. und E. Oxy- und Ketohydrobenzoldicarbonsäuren.**  $\alpha$ -Oxy-hexahydro-isophthalsäure  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} - \text{CH} - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , aus m-Keto-hexahydrobenzoësäure mit Blausäure und Salzsäure (B. 22, 2186).

m-Dioxyhexahydroisophthalsäure  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$  Schmp.  $217^\circ$  unter Zersetzung. Anhydrid Schmp.  $175^\circ$ . Die Säure entsteht aus ihrem Nitril, dem Product der Addition von Blausäure an Dihydroresorcin (S. 293) (A. 278, 49).

$\alpha, \alpha_1$ -Dioxyhexahydroterephthalsäure  $\text{CO}_2\text{H} \begin{smallmatrix} \text{OH} \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  wurde durch Kochen ihres bei  $180^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Cyanides, des Additionsproductes von Blausäure an p-Diketohexamethylen (S. 293), mit Salzsäure erhalten (B. 22, 2176).

$\Delta_1$ -Tetrahydro-2-oxyterephthalsäure oder 2-Ketohexamethylen-1,4-dicarbonsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{C}(\text{OH}) - \text{CO} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  oder  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO} \quad \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  entsteht durch Reduction von Oxyterephthalsäure (S. 237). Sie geht beim Erwärmen mit Wasser auf  $60^\circ$  unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  in m-Ketohexahydrobenzoësäure (S. 298) über, deren Oxim auch aus Tetrahydrooxyterephthalsäure mit Hydroxylaminchlorhydrat entsteht (B. 22, 2178).

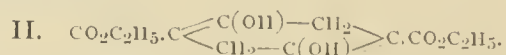
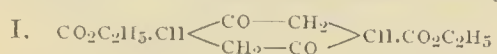
Tetrahydrodioxyterephthalsäure s. S. 237.

**Succinylbernsteinsäure**  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO} - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  wird aus ihrem Diaethylester durch Verseifen mit der berechneten Menge Normalnatronlauge und aus 2,5-Dioxyterephthalsäure (S. 237) mit Natriumamalgam erhalten. Die trockene Säure geht bei  $200^\circ$  unter Abspaltung von  $2\text{CO}_2$  in p-Diketohexamethylen (S. 293) über (B. 22, 2168).

**Succinylbernsteinsäurediaethylester**, Schmp.  $126^\circ$ , entsteht durch Einwirkung von Kalium, von Natrium oder Natriumaethylat auf

Bernsteinsäureester (A. **211**, 306), oder auf Bromacetessigester (A. **245**, 74; B. **22**, 1282), sowie durch Cyansilber auf Jodacetessigester (A. **253**, 182) und durch Reduction von 2,5-Dioxyterephthalsäureester mit Zink und Salzsäure (B. **19**, 432).

Der Succinylobernsteinsäureester verhält sich ähnlich wie Phloroglucin. Er zeigt also manche Reactionen eines Ketons, entsprechend der Formel I des 2,5-Diketohexamethylencarbonsäureesters, während er sich andererseits wie ein Phenol verhält, entsprechend der Formel II des 2,5-Dioxydihydroterephthalsäureesters (B. **24**, 2692):



Der Succinylobernsteinsäureester krystallisirt in hellgrünen, triklinen Prismen oder in farblosen Nadeln. Er ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether, leicht löst er sich in Alkohol zu einer hellblau fluorescirenden Lösung, die durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt wird. Er löst sich in Alkalien mit gelber Farbe unter Ersatz von zwei Wasserstoffatomen durch Alkalimetall. Mit Phenylisocyanat vermag er sich nicht zu verbinden. Mit Hydroxylamin geht der Succinylobernsteinsäureester in saurer und alkalischer Lösung unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  in Chinondioximcarbonsäureester  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NOH})_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $174^\circ$ , über (B. **22**, 1283). Mit Phenylhydrazin giebt er eine Phenylhydrazinverbindung der Dihydroterephthalsäure (B. **24**, 2687; **26**, R. 590), mit Hydrazin: Hexahydrobenzo-3,4-dipyrazolon (s. d.) (B. **27**, 472). Siehe auch Dichlordihydroterephthalsäure.

Succinylobernsteinsäuredimethylester, Schmp.  $152^\circ$ .

Aus Natriumsuccinylobernsteinsäurediäthylester wurden mit Jodalkylen folgende Körper dargestellt (B. **26**, 232): Schmp.

Diaethylsuccinylobernsteinsäureester: cis-Verb. flüssig; trans-Verb.  $65^\circ$ .

Di-n-propylsuccinylobernsteinsäureester: " " "  $86^\circ$ .

Diisopropylsuccinylobernsteinsäureester: " " "  $116^\circ$ .

Methyl-n- und Methylisopropylsuccinylobernsteinsäureester, Sdep.  $195^\circ$  bis  $200^\circ$  (25 mm); s. Dihydro-p-cymol S. 291.

p-Dichlorchinondicarbonsäureester  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $195^\circ$ , gelbgrüne Krystalle (B. **21**, 1761). Geht durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig über in:

p-Dichlorhydrochinondicarbonsäureester  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , der in zwei verschiedenen Formen krystallisirt, in farblosen Nadeln und gelbgrünen Tafeln (B. **20**, 2796; **21**, 1759; **23**, 260). Vgl. die beiden Formen des 2,5-Dioxyterephthalsäureesters S. 237.

p-Dioxychinon-dicarbonsäureester  $\text{C}_6(\text{OH})_2\text{O}_2(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $151^\circ$ , entsteht aus Dichlorhydrochinon-dicarbonsäureester durch Schütteln mit Natronlauge und aus Dioxyterephthalsäureester mittelst salpetriger Säure (B. **19**, 2385). Er krystallisirt in blassgelben Blättchen und intensiv grüngelben Prismen (B. **20**, 1307). Siehe oben p-Dichlorhydrochinondicarbonsäureester und S. 237. Er reagirt sauer und bildet mit 2 Aeq. der Metalle Salze. Mit Hydroxylamin bildet er kein Dioxim, sondern ein Oxyaminiumsalz; ebenso mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazinsalz (B. **22**, 1290). Mit Phenylcyanat vermag er nicht zu reagiren (B. **23**, 265). Beim Kochen mit Salzsäure zerfällt der Ester in  $\text{CO}_2$  und Dioxychinon (S. 159). Durch Aufnahme von 2 H-Atomen (durch Reduction mit schwefliger Säure) entsteht aus dem Ester der sog.

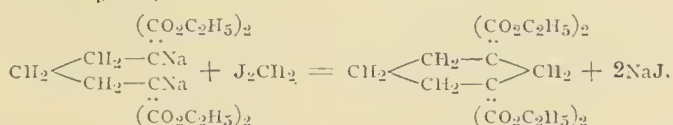
Tetraoxyterephthalsäureester  $\text{C}_6(\text{OH})_4(\text{CO}_2\text{R})_2$  oder Dioxychinon-dihydro-dicarbonsäureester  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{O})_2(\text{OH})_2(\text{CO}_2\text{R})_2$ . Er krystallisirt in goldgelben

Blättchen und schmilzt bei  $178^{\circ}$  (B. 20, 2798). In alkalischer Lösung oxydirt er sich leicht an der Luft, durch Abgabe von 2 H, zu dem Dioxychinondicarbonsäureester und giebt daher mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin dieselben Producte (B. 22, 1291). Mit 4 Mol Phenylecyanat bildet er eine Tetracarbanilidoverbindung (B. 23, 267).

**3. Hydrobenzoltricarbonsäuren.** Hierher gehört vielleicht der **Dioxyphenylessigdicarbonsäuretriaethylester**  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \gg \text{C.CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  oder  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{CH}_2 \\ \text{CO}-\text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \gg \text{C.CH}_2.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  (S. 27, 223) und der ähnlich entstehende

**Phloroglucintricarbonsäureester**  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \\ \text{CO}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \gg \text{CO}$ , Schmp.  $104^{\circ}$ , der durch Condensation von Natriummalonsäureester beim Erhitzen auf  $120-145^{\circ}$  oder durch Einwirkung von Zinkaethyl gebildet wird. Er verhält sich ähnlich wie Succinylobernsteinsäureester, löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid bildet er ein Triacetylderivat, mit Hydroxylamin ein Trioxim (B. 21, 1766), mit Phenylisocyanat entsteht ein Tricarbanilidoderivat (B. 23, 270). Mit Aetzkalki geschmolzen bildet er Phloroglucin (S. 153).

**4. Hydrobenzoltetracarbonsäuren.** Säuren, bei denen zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom stehen, wurden synthetisch erhalten: aus der Dinatriumverbindung der Methylen-dimalonsäureester (I, 512) mit Trimethylenbromid, sowie aus Dinatriumtrimethylen-dimalonsäureester mit Methylenjodid: Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester, aus n-Butantetracarbonsäureester mit Aethylenbromid: Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäureester (Perkin jnn.):



1,1,3,3-Hexamethylen-tetracarbonsäure zersetzt sich bei  $220^{\circ}$  unter Abspaltung von  $2\text{CO}_2$  in die Hexahydroisophtalsäure (B. 25, R. 159, 274).

1,1,4,4-Hexamethylen-tetracarbonsäure, Schmp.  $152-153^{\circ}$ , giebt beim höheren Erhitzen die beiden Hexahydroterephtalsäuren, vorwiegend trans-Säure (S. 299).

**Tetrahydro- und Isotetrahydro-pyromellithsäure**  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_4$  entstehen durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung von pyromellithsaurem Ammonium. Erstere wird beim Verdunsten der ätherischen Lösung als eine gummiartige, in Wasser sehr leicht lösliche Masse erhalten. Letztere krystallisirt mit  $2\text{H}_2\text{O}$ , verliert das Krystallwasser gegen  $120^{\circ}$ , schmilzt gegen  $200^{\circ}$  und zerfällt in Wasser,  $\text{CO}_2$  und  $\Delta_1$ -Tetrahydro- $\phi$ -phtalsäureanhydrid (S. 299) (A. 258, 205). Beide bilden beim Erhitzen mit Schwefelsäure unter Entwicklung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  Trimellithsäure und Isophtalsäure.

**Chinoutetrahydrotetracarbonsäureester oder p-Diketo-hexamethylen-tetracarbonsäureester**  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  schmilzt wasserfrei bei  $142-144^{\circ}$ .  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5.\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  Er entsteht durch Reduction von Chinontetracarbonsäureester (S. 240), dem Reductionsproduct von Chinotetracarbonsäureester (S. 240), mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholischer Lösung. Er krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln. Er verhält sich ähnlich wie Succinylobernsteinsäureester, wird durch Eisenchlorid in alkoholischer Lösung kirschroth



gefärbt und bildet mit Brom wieder Hydrochinontetracarbonsäureester (B. 22, R. 289).

Tetrahydroprehnitsäure  $C_6H_6(CO_2H)_4$  entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die ammoniakalische Lösung der Prehnitsäure (S. 240). Sie bildet eine amorphe, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, welche beim Erhitzen mit Schwefelsäure Prehnitsäure und Isophthalsäure bildet.

**5. Hexahydrobenzohexacarbonsäuren.** Hexahydromellithsäure  $C_6H_6(CO_2H)_6$  entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf mellithsaures Ammonium. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur schwierig. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Ihr Calciumsalz ist in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Beim Erhitzen mit conc. Salzsäure auf  $180^\circ$ , wie auch beim Aufbewahren geht sie in die isomere

Isohexahydromellithsäure  $C_6H_6(CO_2H)_6$  über, die in grossen sechsseitigen Prismen krystallisirt und durch Salzsäure aus ihren Salzlösungen gefällt wird.

**Ringbildung hydroaromatischer Verbindungen aus aliphatischen Verbindungen.** Die folgenden hydroaromatischen Verbindungen sind synthetisch aus aliphatischen Verbindungen dargestellt worden:

1. Hexahydrobenzol (S. 289).
2. m-Dihydroisoxylol (S. 291).
3. Pimelinketon, Ketohexamethylen und Homologe (S. 293).
4.  $\beta$ -Ketohexamethylencarbonsäureester (S. 298).
5. 2-Methyl-1-acetylhexamethylencarbonsäureester (S. 298).
6. 3-Methyl-4<sub>2</sub>-ketohexenylen-6-carbonsäureester und 3-Methyl-4<sub>2</sub>-ketohexenylen-4-carbonsäureester (S. 298) u. Homologe.
7. Hexamethylen-1,1-dicarbonsäureester und Homologe (S. 298).
8. Succinylbernsteinsäureester (S. 301).
9. Dioxyphenyllessigdicarbonsäure (S. 303).
10. Phloroglucintricarbonsäureester (S. 303).
11. Hexamethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester (S. 303).
12. Hexamethylen-1,1,4,4-tetracarbonsäureester (S. 303).

## Terpene <sup>1)</sup>.

Die *flüchtigen* oder *ätherischen Oele*, die durch Destillation von verschiedenen Pflanzen, namentlich Coniferen und Citrusarten, meist mit Wasserdampf, seltener durch Auspressen gewonnen werden, enthalten neben anderen Verbindungen Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_{10}H_{16}$ , die man als Terpene bezeichnet. Dieselbe procentische Zusammensetzung hat das früher (I, 93, 564) beschriebene *Isopren*  $C_5H_8$ , das durch Destillation von Kautschuk entsteht, ein Hemiterpen. Auch Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_{15}H_{24}$ , sog. Sesquiterpene und höhere Polymere  $(C_5H_8)_x$ , sog. Polyterpene, sind bekannt geworden.

<sup>1)</sup> Ausführlich sind die „Terpene“ in dem von Fr. Hensler kürzlich verfassten Artikel in Fehling's neuem Handwörterbuch der Chemie behandelt.

Die „*eigentlichen Terpene*“  $C_{10}H_{16}$ , die als wichtiger, manchmal hauptsächlich Bestandtheil vieler für die Parfümerie technisch werthvoller ätherischer Oele eine besondere Bedeutung beanspruchen, enthalten einen, einige vielleicht zwei Kohlenstoffringe und stehen dem Cymol oder p-Isopropylmethylbenzol (S. 40) mehr oder weniger nahe. In neuerer Zeit hat man auch Terpene  $C_{10}H_{16}$  kennen gelernt, die keine geschlossene Kohlenstoffkette enthalten und die als *olefinische Terpene* von den eigentlichen Terpenen unterschieden werden (B. 24, 682).

Die scharfe Kennzeichnung und damit die Möglichkeit der Unterscheidung der einzelnen *eigentlichen Terpene* verdankt man in erster Linie den sorgfältigen Arbeiten von C. Wallach, durch welche Uebersicht Ordnung in dieses früher unübersehbare Gewirr von Kohlenwasserstoffen verschiedenster Herkunft gebracht wurde.

Die Frage nach der Constitution der eigentlichen Terpene ist bis jetzt noch bei keinem Vertreter dieser Körpergruppe einwandfrei gelöst, wohl aber lassen sie sich bereits in zwei Untergruppen gliedern.

Zu den Terpenen gehört das auch aus dem Bornylechlorid (S. 319) gewonnene Camphen, das wahrscheinlich noch das Kohlenstoffskelett des Camphers (S. 319) enthält. Mit ihm sind das Pinen und Fenchon nahe verwandt, drei cyclische Terpene, die nur zwei einwerthige Atome oder Atomgruppen zu addiren vermögen. Von diesen sind, vor allem durch ihre Fähigkeit vier einwerthige Atome zu addiren, die cyclischen Terpene der Limonen- und Dipenten- gruppe unterschieden, unter denen sich dem synthetisch dargestellten p-Dihydrocymol (S. 291) ähnliche Kohlenwasserstoffe finden. Diese cyclischen Kohlenwasserstoffe der Formel  $C_{10}H_{16}$  mögen als *hydroaromatische Terpene* den Camphenen  $C_{10}H_{16}$  gegenübergestellt werden; einzelne Glieder beider Gruppen sind durch Uebergangsreactionen miteinander genetisch verknüpft. Sämmtliche eigentlichen Terpene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die durch Addiren von Wasserstoff in *Hydroterpene* übergehen.

Von den Hydroterpenen leiten sich eine grosse Zahl Alkohole und Ketone ab, die man unter dem Namen der *Campher* zusammenzufassen pflegt, zu denen das Menthol, der Menthacampher und der gewöhnliche oder Japancampher, ein Keton des Dihydrocamphens, gehören. An die Terpene und ihre Additionsproducte schliessen sich daher die *Terpenalkohole* und *Terpenketone* mit ihren Umwandlungsproducten.

Eigenschaften. Die eigentlichen Terpene sind in reinem Zustand farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeiten, nur Camphen ist fest. Sie siedeln unzersetzt bei  $155-180^{\circ}$ , sind mit Wasserdampf leicht flüchtig und riechen angenehm. Viele Terpene sind optisch activ, einige sind in zwei optisch



activen, gleich stark aber entgegengesetzt drehenden Modificationen bekannt; auch ein racemisches Terpen hat man in dem Dipenten kennen gelernt.

Verhalten. 1) Einige Terpene polymerisiren sich leicht. 2) Durch kochende verdünnte alkoholische Schwefelsäure hat man verschiedene Terpene in isomere Terpene umlagern können. 3) Manche Terpene oxydiren sich leicht schon durch den Sauerstoff der Luft, wobei sie Neigung zum Verharzen zeigen. Wichtig ist die Entstehung von Benzolderivaten aus Terpenen durch Oxydation. Es entsteht aus dem Terpentinöl mit Jod: Cymol, mit Salpetersäure: p-Tolnylsäure und Terephthalsäure. Andererseits sind aus dem Terpentinöl durch Oxydation aliphatische Carbonsäuren erhalten worden (S. 320).

4) Weiter oben wurde bereits auf die Bedeutung der Additionsreactionen für die Eintheilung der Terpene hingewiesen. Die vier Wasserstoffatome addirenden Terpene sind mit grosser Wahrscheinlichkeit als Dihydrocymole aufzufassen (S. 305). Ueber die Constitution des nur zwei Wasserstoffatome addirenden Camphens s. S. 319.

5) Durch Addition von Chlor und Brom, sowie von Halogenwasserstoffsäuren in Eisessig in der Kälte gehen die Terpene in Halogensubstitutionsproducte der Hydroterpene über. Umgekehrt können aus den Halogenwasserstoffadditionsproducten die Terpene durch Erhitzen mit Natriumacetat in Eisessig oder durch Erhitzen mit Basen, wie Anilin zurückgewonnen werden. Diese Halogenverbindungen vermitteln den Uebergang der Terpene in Alkoholcampher.

6) Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid NOCl (Tilden) oder von Alkylnitrit, Eisessig und Salzsäure auf Terpene entstehen häufig gut gekennzeichnete Terpenitrosochloride, die mit primären und secundären Basen in Terpenitrolamine oder unter Abspaltung von Salzsäure in Nitrosoterpene übergehen.

7a) Mit  $N_2O_4$  verbinden sich einige Terpene zu Nitrosaten  $C_{10}H_{16}(NO).O.NO_2$ , b) mit  $N_2O_3$  zu Nitrositen  $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$ .

Nomenclatur. Baeyer schlug in Anlehnung an die „Geufer Nomenclatur“ (I, 48) vor, die cyclischen Terpene, die dasselbe Kohlenstoffskelett wie das p-Cymol enthalten, die Dihydro-p-cymole: *Terpadiene* zu nennen; die Tetrahydrocymole wären dann als *Terpene*, das Hexahydrocymol als *Terpan* zu bezeichnen. Für Camphen wird der Name beibehalten, das Dihydrocamphen dagegen erhält den Namen *Camphan* und die Terpene kann man demnach in die Terpan- und in die Camphangruppe eintheilen. Um den Terpenen, die nach diesem Vorschlag als Terpadiene zu bezeichnen wären, ihren Namen zu erhalten, will Wagner das Hexahydrocymol: *Menthan*, die Tetrahydrocymole: *Menthene* und die Dihydrocymole oder Terpene: *Menthadiene* nennen (B. 27, 1636 Anm.).

Wir behandeln daher die Terpene in drei Gruppen:

A. Olefinische Terpengruppe.

B. Terpan- oder Menthangruppe.

C. Camphangruppe.

An die Kohlenwasserstoffe jeder Gruppe schliessen sich die Alkohole und Ketone, die sog. *Campher*.

### A. Olefinische Terpengruppe.

Von den hierher gehörigen Kohlenwasserstoffen war im ersten



Band noch nicht die Rede, da die Constitution derselben nicht bekannt, also ihre Einreihung auch nicht möglich war. Dagegen wurden bei den Diolefinalkoholen: *Geraniol*, *Coriandrol* und *Linalool* (I, 136), bei den Olefinaldehyden: *Citronellal* und *Geranial* oder *Citral* (I, 205), bei den Olefinketonen: *Isopropylallyl-methylketon* und *Pseudoionon* (I, 218) und bei den Diolefincarbonsäuren: die *Geraniumsäure* erwähnt. Das damals Mitgetheilte ist im Nachfolgenden theils zu ergänzen, theils zu berichtigen gewesen.

**1. Olefinische Terpene.** Myrcen  $C_{10}H_{16}$ , Sdep.  $67^{\circ}$  (20 mm), spec. Gew. 0,8023 ( $15^{\circ}$ ),  $n_D = 1,4658$ , findet sich im Bayöl neben l-Phellandren und aromatischen Phenolen der Zimmtreihe. Es addirt 6 Atome Brom und geht durch Wasseraufnahme in Linalool über. Anhydrogeraniol  $C_{10}H_{16}$ , Sdep.  $172-176^{\circ}$ , spec. Gew. 0,8232 ( $20^{\circ}$ ),  $n_D = 1,4835$  ( $20^{\circ}$ ), aus Geraniol durch Kaliumsulfat bei  $170^{\circ}$ . Es addirt 6 Atome Brom (B. 24, 682). Linaloolen  $C_{10}H_{18}$ , Sdep.  $165-168^{\circ}$ , spec. Gew. 0,7882 ( $20^{\circ}$ ),  $n_D = 1,455$ , entsteht durch Reduction aus Linalool.

**2. Olefinische Terpenalkohole.** In den Berichtigungen I, 564 ist bereits angeführt, dass Rhodinol mit Geraniol identisch ist (B. 27, R. 625). Die zur Zeit für das Geraniol bevorzugte Formel  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CH_2OH$  beruht auf seiner Umwandlung in das bei  $171-172^{\circ}$  schmelzende Methylheptenon, das in einer Reihe ätherischer Oele das Citral, Linalool und Geraniol begleitet und auf der Erkenntniss, dass das Geraniol ein primärer Alkohol ist. Dasselbe Methylheptenon entsteht aus Cineol-säureanhydrid (S. 313) bei der Destillation. Es ist früher (I, 218) als 3-Isopropylallylmethylketon  $(CH_3)_2CH.CH=CH.CH_2.CO.CH_3$  beschrieben worden, während die Spaltung des Ketons durch Oxydation in Aceton und Lactulinsäure für die Formel  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.CO.CH_3$  spricht.

l-Linalool  $(CH_3)_2C=CH.CH_2.CH_2.C(CH_3)OH.CH:CH_2$ , Sdep.  $197-199^{\circ}$ , spec. Gew. 0,8702 ( $20^{\circ}$ ),  $n_D = 1,4695$  ( $20^{\circ}$ ), findet sich im Linaloeöl, Lavendelöl, Bergamottöl, Limettöl, Origanumöl, es ist sehr verbreitet in der Natur. d-Linalool, *Coriandrol*, findet sich im Corianderöl. Verdünnte Schwefelsäure führt beide Alkohole quantitativ in inactives *Terpinhydrat*, Schmp.  $117^{\circ}$  (S. 312) über, das vielleicht eben dieser Bildungsweise halber als olefinischer Terpenalkohol aufzufassen ist (B. 28, 2137). Bei der Oxydation liefert Linalool: Methylheptenon  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.COCH_3$  (s. o.). Durch saure Agentien wird l-Linalool in *Geraniol* umgelagert.

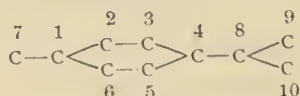
**3. Olefinische Terpenaldehyde.** Da das Citral, *Geranial* der dem Geraniol (s. o.) entsprechende Aldehyd ist, so ist seine Constitutionsformel (I, 205) dementsprechend abzuändern in  $(CH_3)_2C:CH.CH_2.CH_2.C(CH_3):CH.CHO$ . Bei seiner Condensation durch saure Condensationsmittel, wie Kaliumhydro-sulfat, Jodwasserstoffsäure, Essigsäure u. s. w., in gewöhnliches Cymol findet alsdann eine Verschiebung der doppelten Bindung statt (B. 28, 2134). Dieselbe Aenderung trifft die Formel des Pseudoionons (I, 218) und der Geraniumsäure (I, 285), s. auch Isogeraniumsäure S. 297, die mit dem Citral genetisch verknüpft sind.

## B. Terpan- oder Menthangruppe.

**1. Kohlenwasserstoffe  $C_{10}H_{16}$ .** a) Limonen- oder Dipentengruppe. Die Terpene dieser Gruppe verbinden sich mit 4 Atomen Brom oder

mit 2 Mol. Halogenwasserstoff, aber nicht mit  $N_2O_3$ , sie sind sehr wahrscheinlich Dihydrocymole. Eines der Dihydro-p-cymole ist synthetisch (S. 291) dargestellt, aber noch nicht genau genug untersucht, um es mit dem nachfolgenden Terpen vergleichen zu können.

Um die Constitution der Dihydrocymole zu bezeichnen, versieht man die Kohlenstoffatome mit Zahlen:



Das Dihydrocymol der Formel  $CH_3.C \begin{array}{c} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH \end{array} C=C(CH_3)_2$  würde z. B. als  $\Delta_{1,4}(8)$ -Terpadien, das Dihydrocymol  $CH_3.C \begin{array}{c} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH \end{array} C.CH(CH_3)_2$  als  $\Delta_{1,4}$ -Terpadien (B. 27, 436) zu benennen sein.

**Limonen**  $C_{10}H_{16}$  ist in drei Modificationen bekannt, als d-Limonen, l-Limonen und [d+l]-Limonen oder Dipenten.

**d-Limonen**, *Citren*, *Hesperiden*, *Carven*, gehört neben dem Pinen zu den am weitesten verbreiteten Terpenen. Es findet sich im *Pomeranzenschalenöl* von *Citrus aurantiae*, im *Orangenschalenöl*, im *Citronenöl*, *Bergamottöl*, *Kümmelöl*, *Dillöl*, *Sellerieöl* u. a. m. Sdep.  $175^0$ ,  $[a]_D = +106,8^0$ . **l-Limonen** findet sich im *Fichtennadelöl*, *Edeltannenöl* und im russischen *Pfeffermünzöl*. Sdep.  $175^0$ ,  $[a]_D = -105^0$ .

Beide Limonene sind angenehm citronenartig riechende Flüssigkeiten, vom spec. Gew. 0,846 ( $20^0$ ). Sie unterscheiden sich, ebenso wie ihre Abkömmlinge, fast nur durch ihr entgegengesetztes Drehungsvermögen (A. 252, 144). Mit trockenem Brom bilden die beiden activen Limonene bei  $104^0$  schmelzende Tetrabromide, die gleich grosses, aber entgegengesetztes Drehungsvermögen,  $[a]_D = 73^0$  ungefähr, besitzen. Mit trockenem Salzsäuregas bilden sie optisch active Limonenhydrochloride, mit feuchten Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus den optisch activen Limonenen die Additionsproducte des [d+l]-Limonens oder Dipentens. Erhitzt man die optisch activen Limonene auf höhere Temperatur, so gehen sie in Dipenten über.

Besondere Bedeutung beanspruchen die Nitrosochloride der Limonene (B. 28, 1308). d-Limonen giebt zwei chemisch identische, aber mit verschiedenen physikalischen Eigenschaften behaftete Nitrosochloride:

$\alpha$ ,d-Limonen-Nitrosochlorid, Schmp.  $103^0$ ,  $[a]_D = +313,4^0$ .

$\beta$ ,d-Limonen-Nitrosochlorid, „  $105^0$ ,  $[a]_D = +204,3^0$ .

Beide Nitrosochloride geben beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge: d-Carvoxim (S. 318). Durch Oxydation geht d-Limonen in Limonetril (S. 314) über.

l-Limonen liefert ebenfalls zwei verschieden linksdrehende Nitrosochloride, die sich bei Salzsäureentziehung beide in l-Carvoxim umsetzen.

[d+l]-Limonen, Dipenten, *Cinen*, Sdep.  $175^0$ ,  $CH_3.C \begin{array}{c} \diagup CH-CH \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} C.C_3H_7$

oder  $CH_3.C \begin{array}{c} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH \end{array} C.C_3H_7$  (?) (B. 27, 3495) oder  $CH_3.C \begin{array}{c} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{array} CH.C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$  (?) (B. 28, 2145) (S. 313). Das Dipenten findet sich neben Cineol



(S. 313) im *Oleum cinæ*. Es entsteht aus d-Limonen, l-Limonen, Pinen und Camphen durch Erhitzen auf 250—300° und findet sich daher in dem unter Anwendung höherer Temperaturen gewonnenen russischen und schwedischen Terpentinöl. Es entsteht durch Destillation von Kautschuk (*Kautschin*) und durch Polymerisation des zugleich gebildeten Isoprens  $C_5H_8$  (I, 93) (A. 227, 295). Es entsteht ferner durch Vermischen gleich grosser Mengen von d- und l-Limonen, sowie durch Kochen von Pinen mit alkoholischer Schwefelsäure. Durch Wasserentziehung wird Dipenten aus Linalool (S. 307), Terpinhydrat (S. 312), Terpeneol (S. 314), Cineol (S. 313) erhalten.

In reinem Zustand gewinnt man es aus seinem Dichlorhydrat durch Erhitzen mit Anilin oder mit Natriumacetat in Eisessig (A. 245, 197; B. 26, R. 319).

Das reine Dipenten bildet eine angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit, vom spec. Gew. 0,853 und ist optisch inaktiv. Obgleich beständiger als die meisten anderen Terpene wird es durch alkoholische Schwefelsäure oder Salzsäure in das isomere Terpinen (S. 310) umgewandelt. Mit conc. Schwefelsäure oder Phosphorpentasulfid wird Dipenten zu p-Cymol oxydirt.

Die Derivate des Dipentens können nicht nur aus Dipenten, sondern auch durch Mischen gleich grosser Gewichtsmengen der entsprechenden d- und l-Limonenderivate erhalten werden.

**Dipentendihydrochlorid**  $C_{10}H_{16}.2HCl$ , Schmp. 50°, Sdep. 119° (10 mm).  
**trans-Dipentendihydrobromid**  $C_{10}H_{16}.2HBr$ , Schmp. 64°, entsteht aus d-Limonen, Dipenten, Cineol und Terpin (S. 312) mit HBr-Säure. **cis-Dipentendihydrobromid**  $C_{10}H_{16}.2HBr$ , Schmp. 37°, entsteht durch Einwirkung von BrH auf die gut gekühlte Lösung von Cineol in Eisessig, s. auch cis-Terpin (B. 26, 2864).

**Tetrahydrodipententribromid**, *Tribromterpan*  $C_{10}H_{17}Br_3$ , aus trans-Dipentendihydrobromid mit Brom in Eisessig (A. 264, 25).

**Dipententetrabromid**  $C_{10}H_{16}.Br_4$ , Schmp. 124° (A. 281, 140).

**Dipentendihydrojodid**  $C_{10}H_{16}.2HI$ , Schmp. 77—79° (A. 239, 13).

**Dipentennitrosochlorid**  $C_{10}H_{16}(NO)Cl$ , Schmp. 102°, s. Carvoxim S. 318 (A. 270, 175).

**Terpinolen**  $CH_3.C \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} -CH_2 \\ -CH_2 \end{smallmatrix} > C=C \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{smallmatrix}$  (?), Sdep. 75° (14 mm), ist bisher in ätherischen Oelen nicht aufgefunden worden. Es entsteht durch Kochen von Terpinhydrat, Terpeneol und Cineol mit verdünnter und durch Erhitzen von Pinen mit concentrirter Schwefelsäure. Man gewinnt es aus dem bei 35° schmelzenden Terpeneol mit kochender Oxalsäure (A. 275, 106.)  
**Dibromid**  $C_{10}H_{16}Br_2$ , Schmp. 70° (B. 27, 447). **Tetrabromid**  $C_{10}H_{16}Br_4$ , Schmp. 116°.

**Sylvestren**  $C_{10}H_{16}$ , Sdep. 176°, findet sich im schwedischen und russischen Terpentinöl und im Kiefernadelöl. Es ist rechtsdrehend,  $[\alpha]_D = +66,32^\circ$  (A. 252, 149). Seine Lösung in Essigsäureanhydrid wird durch Zusatz von conc. Schwefelsäure intensiv blau gefärbt. Ein ähnliches Verhalten zeigt Carvestren und Dihydrobenzol (S. 291), während andere Terpene unter diesen Bedingungen eine rothe bis rothgelbe Färbung zeigen. Es ist eines der beständigsten Terpene. **Tetrabromid**  $C_{10}H_{16}Br_4$ , Schmp. 135°.



Dihydrochlorid  $C_{10}H_{18}Cl_2$ , Schmp.  $72^{\circ}$ . Dihydrobromid Schmp.  $72^{\circ}$ . Dibydrojodid Schmp.  $67^{\circ}$ . Nitrosochlorid  $C_{10}H_{16}(NO)Cl$ , Schmp.  $107^{\circ}$  (A. 252, 150).

Carvestren  $C_{10}H_{16}$ , Sdep.  $178^{\circ}$ , entsteht durch Destillation von Carylaminchlorhydrat und ist vielleicht das dem Sylvestren entsprechende optisch inactive Isomere (B. 27, 3485). Blaufärbung s. Sylvestren. Dihydrochlorid Schmp.  $52^{\circ}$ . Dihydrobromid Schmp.  $48-50^{\circ}$ .

Thujen, Tanaceten  $C_{10}H_{16}$ , Sdep.  $172-175^{\circ}$  (760 mm),  $60-63^{\circ}$  (14 mm), spec. Gew. 0,840,  $n_D = +1,4761$  ( $20^{\circ}$ ), aus Thujonaminchlorhydrat (S. 315) (A. 286, 99).

b) **Terpinen** und **Phellandren**  $C_{10}H_{16}$ . Beide Terpene unterscheiden sich von den Terpenen der Limonen- oder Dipentengruppe dadurch, dass sie weder mit Brom noch mit Halogenwasserstoff fassbare Abkömmlinge geben. Dagegen bilden sie Nitrosite mit  $N_2O_3$ .

**Terpinen**  $C_{10}H_{16}$ , Sdep.  $179-181^{\circ}$ , findet sich im Cardamomenöl. Es ist ausgezeichnet durch seine Beständigkeit gegen verdünnte Mineralsäuren. Es entsteht beim Kochen von Dipenten, Phellandren, Terpinhydrat, Cineol, Terpeneol oder Dihydrocarveol mit verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, beim Schütteln von Pinen mit wenig conc. Schwefelsäure. Bemerkenswerth ist seine Entstehung aus Linalool mit Ameisensäure neben Dipenten (S. 309). Es ist das beständigste Terpen, das bis jetzt in kein Isomeres umgewandelt worden ist (A. 239, 38). Das Terpinen riecht cymolartig, ist optisch inactiv. Terpinennitrosit  $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$  oder  $C_{10}H_{15}(N.OH).O.NO$ , Schmp.  $155^{\circ}$ , entsteht durch Einwirkung von Kaliumnitrit auf die Eisessiglösung des Terpinens. Es ist in Alkalilauge unlöslich, giebt aber mit Basen in Alkali lösliche Nitrolamine: mit Ammoniak Terpinennitrolamin  $C_{10}H_{15}(N.OH).NH_2$ , Schmp.  $118^{\circ}$  (A. 241, 320).

**Phellandren**  $C_{10}H_{16}$  ist in zwei optisch activen Modificationen bekannt, die beide gegen  $170^{\circ}$  siedend, noch nicht in reinem Zustand gewonnen werden konnten und zu den beständigsten Terpenen gehören. *a*-Phellandren findet sich in Oel des Wasserfenchels, *Phellandrium aquaticum*, im Bitterfenchelöl und im Elemiöl (A. 246, 233). *l*-Phellandren kommt im australischem Eucalyptusöl von *Eucalyptus amygdalina*, im Fichtennadelöl und im Bayöl vor.

*d*-Phellandrennitrosit und *l*-Phellandrennitrosit  $C_{10}H_{16}(NO).O.NO$  schmelzen bei  $103^{\circ}$ . Das *d*-Nitrosit ist linksdrehend,  $[a]_D = -183,20^{\circ}$ , das *l*-Nitrosit rechtsdrehend. Mischt man die Lösungen gleicher Theile *d*- und *l*-Nitrosit, so entsteht ein mit den Componenten in den übrigen Eigenschaften übereinstimmendes *i*-Phellandrennitrosit (A. 246, 235).

**Hydroterpene.** Mit den im vorhergehenden beschriebenen Terpenen stehen um zwei und um vier Wasserstoffatome reichere Kohlenwasserstoffe in naher Beziehung, die von dem Menthol und dem Carvomenthol (S. 312) oder Tetrahydrocarveol (S. 313) ausgehend erhalten wurden. Wahrscheinlich leiten sich die beiden letzteren Alkohole von dem Hexahydro-*p*-cymol in der Art ab, dass in beiden sec. Ringalkohole dieses Kohlenwasserstoffs vorliegen. Durch Abspaltung von Wasser entstehen aus ihnen Menthen und Carvomenthen. Durch Reduction des Menthols mit Jodwasserstoff wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der wahrscheinlich Hexahydrocymol ist.

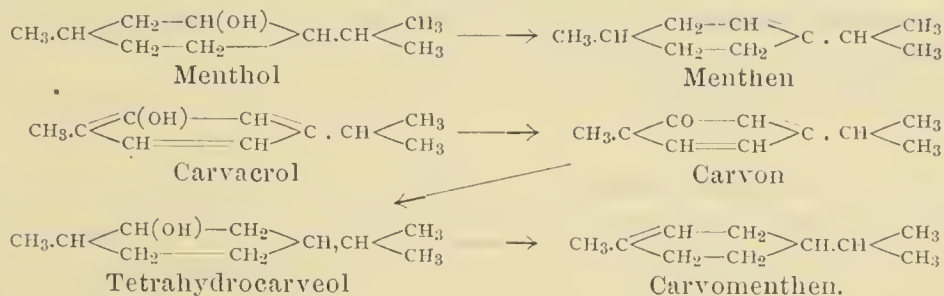
Hexahydrocymol, *Menthonaphten*  $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} > CH.CH < \begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix} > CH.CH_3$ , Sdep.  $169^{\circ}$ , spec. Gew. 0,8066 ( $0^{\circ}$ ) entsteht durch Reduction von Menthol mit conc. Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure (B. 27, 1638). Identisch mit

diesem Kohlenwasserstoff ist wohl das durch Reduction von Terpinhydrat (B. 23, R. 433) und das aus dem Harzülerhaltene Hexahydrocymol.

Als Tetrahydro-p-cymole fasst man die beiden Kohlenwasserstoffe Carvomenthen  $C_{10}H_{18}$ , Sdep. 175<sup>0</sup> und

Menthen, *Menthomenthen*  $C_{10}H_{18}$ , Sdep. 167<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,806 (20<sup>0</sup>) oder 0,814 (20<sup>0</sup>), auf.

Die Constitution beider Kohlenwasserstoffe folgt aus ihren genetischen Beziehungen zu Carvacrol und Menthol. Das Carvacrol (S. 132) lagert sich leicht in Carvol oder wie man die Substanz, da sie ein Keton ist, zweckmässiger bezeichnet, in Carvon um, das durch Reduction in das Tetrahydrocarveol (s. u.) übergeht, mit dem das Menthol isomer ist. Entzieht man diesen beide Alkoholen Wasser, oder ihren Chloriden Chlorwasserstoff, so erhält man nicht denselben, sondern zwei verschiedene Tetrahydrocymole:



Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Menthen: 1) Menthenglycol (S. 313), 2) einen bei 105<sup>0</sup> (13.5 mm) siedenden Ketoalkohol und 3) die auch aus dem Menthon entstehenden Fettsäuren (B. 27, 1636).

## 2. Alkohole der Terpan- und Menthangruppe.

**Einsäurige Menthalkohole.** Vom Hexahydro-p-cymol leiten sich die isomeren Menthole ab.

a) Secundäre Menthole. 1-Menthol, *Menthacampher*, *Oxyhexahydrocymol*, 5-Methyl-2-isopropylhexahydrophenol

$\text{CH}_3.\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (s. o.), Schmp. 42<sup>0</sup>, Sdep. 212<sup>0</sup>, bildet den Hauptbestandtheil des Pfeffermünzöles aus *Mentha piperita*. Es entsteht durch Reduction von Menthon und wird durch Chromsäure zu 1-Menthon (S. 316) oxydirt. Durch Abspaltung von Wasser geht es in Menthen (s. o.), durch Reduction in Hexahydrocymol (S. 310) über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird es in Oxomenthylsäure  $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CO}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , Sdep. 174<sup>0</sup> (15 mm), und  $\beta$ -Pinulinsäure oder  $\beta$ -Methyladipinsäure  $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 89<sup>0</sup> (B. 27, 1818) verwandelt. Aus der Geschwindigkeit der Esterbildung folgt, dass das Menthol ein secundärer Alkohol ist.

Menthylchlorid  $C_{10}H_{19}Cl$ , Sdep. 204<sup>0</sup>. Aethyläther, Sdep. 212<sup>0</sup>.

**Tetrahydrocarveol**  $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{array}{c} \text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , isomer mit Menthol, ist ein dickes nicht unzersetzt flüchtiges Oel, das nach Orangeblüthe riecht.



Es entsteht aus dem Tetrahydrocarvon, Carvenon (S. 317) durch Reduction mit Natrium in feuchter ätherischer Lösung. Aus seinem genetischen Zusammenhang mit Carvacrol (s. o.) folgt seine Constitution und die des isomeren Menthols, da dieses ebenfalls ein secundärer Alkohol ist. **Thujamenthol**, *Bihydroisothujol*  $C_{10}H_{19}.OH$ , Sdep. 211—212°, spec. Gew. 0,9015,  $n_D = 1,4636$  (20°) (B. 28, 1958), entsteht durch Reduction von Isothujon. Obgleich Carvenon und Isothujon beide mit Eisenchlorid Carvacrol geben, liefern sie verschiedene Hexahydromonoxycymole, bei denen die OH Gruppe denselben Ort einnehmen sollte. Möglicherweise liegt trotz der Verschiedenheit der Eigenschaften von Tetrahydrocarveol und Thujamenthol physikalische Isomerie vor (B. 28, 1967).

b) Tertiäre Menthole entstehen aus ihren Jodwasserstoffsäureestern, den Additionsproducten an Menthen und Carvomenthen (s. d.) durch Behandeln mit Silberacetat und Verseifung der Acetate.

**Tertiäres Menthol**  $CH_3.CH \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C(OH).CH(CH_3)_2$ , Sdep. 100° (20 mm), riecht schwach pfeffermünzartig.

**Tertiäres Carvomenthol**  $CH_3.C(OH) \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} CHCH(CH_3)_2$ , Sdep. 96—100° (17 mm).

b) **Zweisäurige Alkohole.** Hierher gehören die beiden Terpene, von denen man annimmt, dass in ihnen die cis- und trans-Modification des von Hexahydro-p-cymol sich ableitenden ditertiären Ringglycols  $CH_3C(OH) \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} C(OH).CH(CH_3)_2$  (?) vorliegen (B. 26, 2865). Alsdann müsste das Cineol (s. u.) das dem cis-Terpin entsprechende Oxyd sein.

Nicht leicht in Einklang lässt sich mit dieser Terpinformel die Entstehung von Terebinsäure (I, 479) bei der Oxydation des Terpinhydrats bringen. Besser steht mit der letzteren Reaction die Formel  $CH_3C(OH) \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} CH.C(OH)(CH_3)_2$  (?) für cis-Terpin in Einklang, die aus der Bildung des Terpinhydrats aus Linalool (S. 307) abgeleitet wurde.

**Terpin**, cis-Terpin  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ , Schmp. 104°, Sdep. 258°, zieht sehr leicht Wasser an und geht in das Terpinhydrat  $C_{10}H_{16}(OH)_2 + H_2O$ , Schmp. 117°, über, aus dem es bei andauerndem Erwärmen auf 100° entsteht. In dem Terpinhydrat liegt vielleicht eine aliphatische Verbindung vor (B. 28, 2138), eine Vermuthung, zu der seine Entstehung aus Linalool Veranlassung gab. Das Terpin entspricht dem cis-Dipentendihydrobromid (S. 309), aus dem es durch Behandlung mit Silberacetat in Eisessig und Verseifung der Diacetylverbindung mit alkoholischem Kali erhalten wird. Das Terpinhydrat bildet sich ferner, wenn man Terpinöl mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol stehen lässt (A. 227, 284), sowie aus Pinen, Dipenten und d-Limonen mit verdünnten Säuren. Es entsteht auch aus Dipenten- und d-Limonendichlorhydrat in Berührung mit Wasser, ferner aus Terpeneol (S. 314) und Cineol (S. 313) mit verdünnten Säuren.

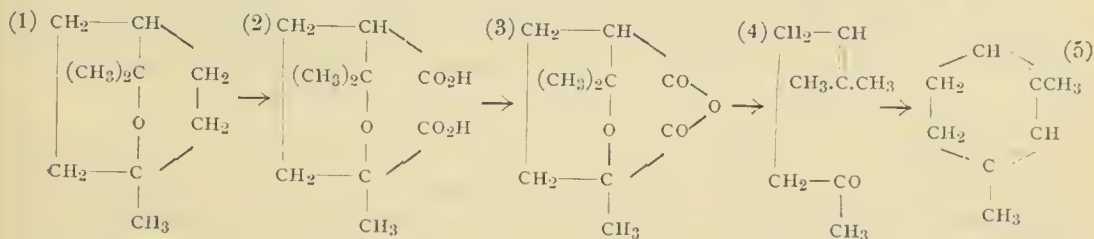
Mit Halogenwasserstoffsäuren geschüttelt entstehen aus Terpinhydrat die cis- und trans-Dihydrohalogenide des Dipenten. Mit verdünnten Säuren gekocht geht es in Terpeneole (B. 27, 443, 815), Cineol, Dipenten, Terpinen, Terpinolen über.

trans-Terpin  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ , Schmp. 156—158°, Sdep. 263—265°, entsteht aus dem trans-Dipentendihydrobromid (s. cis-Terpin), in das es aus



schliesslich mit Bromwasserstoff auch wieder übergeht. Es verbindet sich nicht mit Krystallwasser.

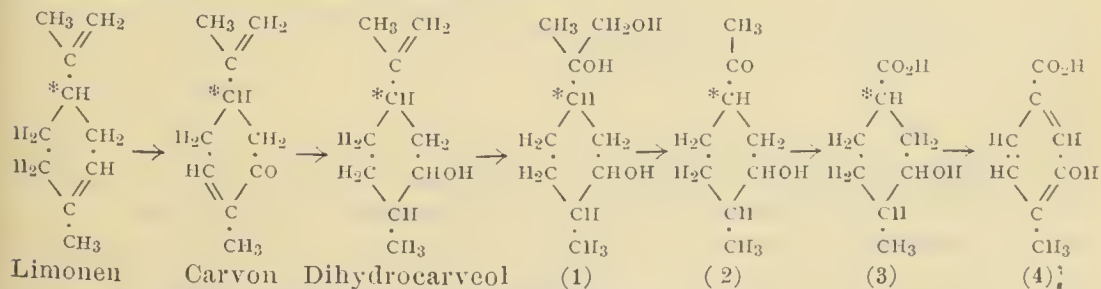
**Cineol**  $C_{10}H_{18}O$ , Sdep.  $176^{\circ}$ , spec. Gew. 0,923 ( $16^{\circ}$ ),  $n_D = 1,4559$ , eine campherähnlich riechende Flüssigkeit, die sich in vielen ätherischen Oelen findet, im *Oleum cinæ*, dem Wurmsamenöl von *Artemisia cinæ*, dem Cajeputöl, Eucalyptusöl, Rosmarinöl, Salbeiblätteröl u. a. m. Salzsäuregas fällt aus der Petrolätherlösung des Cineols ein unbeständiges Additionsproduct  $C_{10}H_{18}O.HCl$  (?) aus, das durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird und zur Abscheidung von Cineol dient. In Eisessiglösung führen die Halogenwasserstoffsäuren das Cineol in die Dipentendihydrohalogenide über; bei niedriger Temperatur entsteht mit Bromwasserstoff das cis-Dipentendihydrobromid (S. 309). Durch Einwirkung von  $P_2S_5$  geht Cineol in Cymol über. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wird Cineol (1) in Cineolsäure (2) umgewandelt, deren Anhydrid (3) bei der Destillation Methylhexylenketon, Methylheptenon (4) (Constitution s. S. 307) giebt, letzteres lässt sich in m-Dihydroisoxylol (5) (S. 291) umwandeln; eine Reihe von Reactionen, die das folgende Schema veranschaulicht:



**Menthenglycol**  $C_{10}H_{18}(OH)_2$ , Schmp.  $77^{\circ}$ , Sdep.  $130^{\circ}$  (13 mm), entsteht durch Oxydation von Menthen mit Kaliumpermanganat (B. 27, 1636).

c) **Dreisäurige Menthanalkohole** wurden durch Oxydation von Menthanalkoholen mit Kaliumpermanganat erhalten.

1) **Trioxyhexahydrocymol**  $C_{10}H_{17}[2,8,9](OH)_3$  (1), aus Dihydrocarveol (S. 314), ist syropförmig und giebt mit verdünnter Schwefelsäure ein indifferentes Oxyd  $C_{10}H_{16}O$ , Sdep.  $196-199^{\circ}$  (A. 277, 152), mit Chromsäure oxydirt einen Ketonalkohol: Methyl-1-äthylen-4-cyclo-hexanol-6, oder 5-Acetylhexahydro-o-kresol, Schmp.  $58^{\circ}$  (2), der bei weiterer Oxydation in Methyl-1-cyclohexanol-6-methylsäure-4, Schmp.  $153^{\circ}$  (3) übergeht. Die Constitution der letzteren Säure folgt aus ihrer Umwandlung mit Brom in m-Oxy-p-toluylsäure, Schmp.  $203^{\circ}$  (4). Aus diesen Versuchen folgen die Constitutionsformeln (B. 28, 2141):



2) **Trioxyhexahydrocymol**, **Dioxyterpineol**  $C_{10}H_{17}(OH)_3$ , Schmp.  $121^{\circ}$ , aus dem die  $35^{\circ}$  schmelzenden Terpeneol (S. 314) entstehend, geht mit verdünnter Schwefelsäure behandelt in Carvenon (S. 317) über (A. 277, 122).

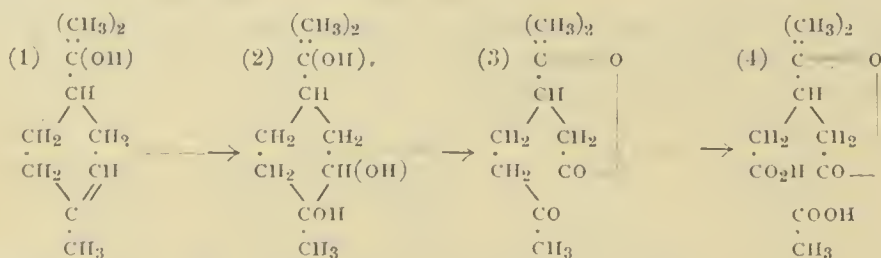
3) **Trioxyhexahydrocymol**  $C_{10}H_{17}[1,4,8](OH)_3 + H_2O$  schmilzt wasserfrei bei  $110-112^\circ$ , siedet bei  $200^\circ$  (20 mm). Es entsteht aus  $\Delta_{4,8}$ -Terpenol (B. 28, 2296).

d) **Viersäurige Menthalkohole**. Ein derartiger Körper ist der aus d-Limonen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene, süß schmeckende: **Limonetrit**  $C_{10}H_{16}(OH)_4$ , Schmp.  $192^\circ$  (B. 23, 2315), dessen Constitution je nach der Ansicht über die Lage der doppelten Bindung im Limonen verschieden aufgefasst wird (B. 28, 2149).

**Menthenalkohole**  $C_{10}H_{17}.OH$  liefern bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat dreisäurige Alkohole (s. o.). Durch Reduction der Ketone, Carvon, Eucarvon (S. 318) und Thujon (S. 317) oder Tanaceton entstehen drei verschiedene Alkohole  $C_{10}H_{17}.OH$ : 1) **Dihydrocarveol**, Sdep.  $224^\circ$  (760 mm),  $112^\circ$  (14 mm), spec. Gew. 0,927 ( $27^\circ$ )  $n_D = 1,48168$ , optisch activ, riecht angenehm, an Terpeneole erinnernd. 2) **Dihydroeucarveol**, Sdep.  $109^\circ$  (21 mm). 3) **Thujylalkohol**, *Tanacetylalkohol*, Sdep.  $92,5^\circ$  (13 mm), spec. Gew. 0,9249,  $n_D = 1,4635$ .

4) **Terpeneole** entstehen aus Terpinhydrat durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser. Das flüssige Präparat besteht hauptsächlich aus dem bei  $35^\circ$  schmelzenden Terpeneol, das durch kleine Mengen von Verunreinigungen am Krystallisiren gehindert wird (A. 275, 104).

**Terpeneol**  $CH_3.C \begin{smallmatrix} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} CH.C(OH)(CH_3)_2$ , Schmp.  $35^\circ$ , vereinigt sich glatt mit Nitrosylchlorid. Entzieht man dieser Verbindung Salzsäure, so erhält man ein bei  $134^\circ$  schmelzendes Oxyoxim, das beim Kochen mit verdünnten Säuren in Carvacrol und in Carvon übergeht. Daraus erfolgt, dass im Terpeneol und Carvon die Kohlenstoffe in derselben Weise gruppirt sind. Terpeneolnitrosochlorid und Limonennitrosochlorid (S. 308) sind entsprechend gebaut. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Terpeneol (1) in Trioxyhexahydrocymol, Schmp.  $121^\circ$  (2) (s. o.) über. Durch Oxydation mit Chromsäure in ein Ketolacton  $C_{10}H_{16}O_3$ , (3), das mit Kaliumpermanganat oxydirt in Essigsäure und Terpenylsäure (4) zerfällt. Da der Terpenylsäure die Formel  $\begin{smallmatrix} (CH_3)_2C-O-CO \\ | \\ CH_2-CH.CH_2.CO_2H \end{smallmatrix}$  zukommt, so steht die OH-Gruppe im Terpeneol, Schmp.  $35^\circ$ , wahrscheinlich an C-Atome 8 (B. 28, 1773, 1779):



Erhitzt man das Terpeneol mit Kaliumbisulfat, so geht es in *Dipenten*, mit Oxalsäure gekocht in *Terpinolen* über (A. 275, 104).

Dieselbe Constitution wird neuerdings einem bei  $215^\circ$  siedenden optisch activen Terpeneol zugeschrieben, das nach Maiblumen und Flieder zugleich riecht und aus d-Limonenhydrochlorid dargestellt wird (B. 28, 2189).

**Terpeneol**  $CH_3.C(OH) \begin{smallmatrix} \diagup CH_2-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} C=C(CH_3)_2$ , Schmp.  $69^\circ$ . Sein Ace-

tat entsteht aus Tribromterpan, oder Tetrahydrodipententribromid (S. 309) mit Eisessig und Zinkstaub. Mit  $\text{BrH}$  giebt es Dipentendihydrobromid (S. 309), mit  $\text{NOCl}$  ein blaues Nitrosochlorid, wie Tetramethyläthylen. Folglich enthält es wahrscheinlich ebenfalls eine tertiär-tertiäre Doppelbildung. Ausserdem muss seine  $\text{OH}$  Gruppe sich in einer solchen Stellung befinden, dass mit Bromwasserstoff Dipentendihydrobromid entstehen kann.

**Menthadiänalkohole.** Der Methyläther eines solchen Alkohols ist in dem Carveolmethyläther  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OCH}_3$ , Sdep. 208–212°, spec. Gew. 0,9065,  $n_D = 1,47586$  (18°) bekannt geworden, der aus Limonentetrabromid durch Einwirkung von Natrium auf die methylalkoholische Lösung entsteht. Er geht durch Oxydation mit Chromsäure in inactives Carvon über (A. 281, 140). Isocarveol  $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{OH}$ , aus Pinyllamin (A. 279, 387).

### 3. Basen der Terpan- oder Menthangruppe.

**Menthaubasen** wurden durch Reduction der Oxime von Menthanketonen mit Natrium und Alkohol erhalten oder durch Erhitzen der Ketone mit Ammoniumcarbonat.

**d-Menthylamin** und **l-Menthylamin**  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \nearrow \text{NH}_2 \\ \searrow \end{smallmatrix} \text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , Sdep. 205°, riechen unangenehm, ziehen  $\text{CO}_2$  aus der Luft an. Die Basen besitzen entgegengesetztes, aber ungleichgrosses Drehungsvermögen, ebenso ihre Derivate. Sie lassen sich durch ihre Formylverbindungen trennen, die beide beim Erhitzen von Menthon mit Ammoniumformiat entstehen. Das d-Formylmenthylamin, Schmp. 117°, ist schwerer löslich. Das l-Formylmenthylamin schmilzt bei 102°. Das l-Menthylamin wird auch aus l-Menthoxim erhalten.

**Tetrahydrocarvylamin, Carvomenthylamin**  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  Sdep. 212° (A. 277, 137).

**Tert. Menthylamin**  $\text{CH}_3.\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  und **Tert. Carvomenthylamin**  $\text{CH}_3.(\text{NH}_2).\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}.\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  wurden aus Menthenhydrobromid, Carvomenthenhydrobromid und Silberecyanat mit darauf folgender Verseifung gewonnen (B. 26, 2270, 2562).

**Menthenbasen** wurden durch Reduction der Oxime von Menthenketonen dargestellt. **Dihydrocarvylamin**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , Sdep. 219°, spec. Gew. 0,889 (20°),  $n_D = 1,48294$ , optisch activ, entsteht aus Carvonoxim  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}:\text{NOH}$ . Sein Chlorhydrat zerfällt bei 200° glatt in Salmiak und Terpinen, welches dabei theilweise in Cymol übergeht (A. 275, 120; B. 24, 3984). **Carylamin**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , aus Caronoxim, ist beständig gegen Permanganatlösung, lagert sich mit Salzsäure in das isomere Vestryllamin um, dessen Chlorhydrat beim Erhitzen Carvestren liefert. **Dihydroeucarvylamin**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , aus Eucarvonoxim (B. 27, 3487).  **$\alpha$ -Thujonamin**  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , aus dem bei 52° schmelzenden Thujonoxim, sein Chlorhydrat giebt beim Erhitzen Thujon oder Tanacetone (S. 317). Das bei 90° schmelzende isomere Thujonoxim giebt ein isomeres  **$\beta$ -Thujonamin**. Ein drittes **Isothujonamin** entsteht aus dem bei 119° schmelzenden Isothujonoxim (A. 286, 96). **Pulegonamin** (A. 262, 13).

**Nitrolamine** wurden aus Nitrosochloriden, z. B. der Limonene, durch Umsetzung mit primären und secundären Basen gewonnen.



#### 4. Die Ringketone der Terpan- oder Menthangruppe.

Derartige Ketone finden sich im Pflanzenreich; sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden secundären Alkohole, bei weiterer Oxydation geben sie cyclische und aliphatische Carbonsäuren, Abbauprodukte, deren Constitution Rückschlüsse auf die Constitution der Ringketone und ihrer Abkömmlinge ermöglicht. Wie andere Ketone, so werden auch die Ringketone der Terpangruppe durch ihre Oxime und ihre schwer löslichen Semicarbazone gekennzeichnet.

##### a) Ketomenthane, Ketoexahydro-p-cymole.

**Menthon**  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (Constitution s. *Menthen* S. 311),

Sdep.  $206^\circ$ , verhält sich zu Menthol wie Campher zu Borneol (S. 321), es findet sich im amerikanischen und russischen Pfeffermünzöl neben Menthol, Estern des Menthols, Menthen und Limonen. Das Menthon ist in zwei optisch activen Modificationen bekannt. Das l-Menthon erhält man durch Oxydation des Menthols mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei einer  $50^\circ$  nicht überschreitenden Temperatur (A. 250, 322). Es besitzt das spec. Gew. 0,896 ( $20^\circ$ ),  $[\alpha]_D = -28^\circ$  ungefähr. Durch conc. Schwefelsäure in der Kälte wird das l-Menthon in d-Menthon,  $[\alpha]_D = +28^\circ$  ungefähr, umgelagert.

Durch Reduction mit Natrium giebt das l-Menthon: l-Menthol, mit Ammoniumformiat: l-Menthylamin (S. 315), durch Oxydation mit Kaliumpermanganat: Oxomenthylsäure  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{COCH}(\text{CH}_3)_2$  und  $\beta$ -Methyladipinsäure (I, 445; B. 27, 1820). Mit Amylnitrit und Salzsäure geht Menthon in Nitrosomenthon und Menthoximsäure, Schmp.  $98^\circ$ , das Oxim der Oxymenthylsäure über. Mit Natrium und Amylformiat giebt Menthon: Oxymethylenmenthon, Sdep.  $121^\circ$  (12 mm).

l-Menthoxim, Schmp.  $59^\circ$ , Sdep.  $250^\circ$   $[\alpha]_D = -42^\circ$  etwa. Behandelt man l-Menthoxim mit  $\text{PCl}_5$  in Chloroform, oder mit Essigsäureanhydrid, oder conc. Schwefelsäure, so geht es in Iso-l-menthoxim, Schmp.  $119^\circ$ , Sdep.  $295^\circ$ ,  $[\alpha]_D = -52,25$ , über. Beide Oxime geben mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ : Menthonitril  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CN}$ , Sdep.  $225^\circ$ , das mit Natriumalkoholat gekocht in Menthoamid  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ , Schmp.  $105^\circ$ , und in die flüssige Menthosäure  $\text{C}_9\text{H}_{17}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  übergeht.

**Tetrahydrocarvon**  $\text{CH}_3\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{CO}\cdot\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2\cdot\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (Constitution s. *Carvo-menthen* S. 311), spec. Gew. 0,904 ( $20^\circ$ ),  $n_D = 1,45539$ , entsteht durch Oxydation von Tetrahydrocarveol (S. 311). Oxim, Schmp.  $104^\circ$ .  $\alpha$ -Isoxim, Schmp.  $51^\circ$ .  $\beta$ -Isoxim, Schmp.  $104^\circ$ . Semicarbazon, Schmp.  $174^\circ$  (A. 277, 133; 286, 107; B. 26, 822).

Thujamenthon, Sdep.  $208^\circ$ , spec. Gew. 0,891,  $n_D = 1,44708$  ( $20^\circ$ ), entsteht durch Oxydation von Thujamenthol (B. 28, 1959).

**Ketomenthene**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$  finden sich einige in der Natur, andere werden durch Oxydation entsprechender Alkohole erhalten. Sie enthalten eine doppelte Bindung. d- und l-Dihydrocarvon, Sdep.  $221^\circ$ , spec. Gew. 0,928 ( $19^\circ$ ),  $n_D = 1,47174$ , entstehen aus den entsprechenden Dihydrocar-

veolen. Die Oxime schmelzen bei  $88^{\circ}$  und vereinigen sich zu dem inactiven bei  $115^{\circ}$  schmelzenden  $[d+1]$ -Oxim. Kocht man Dihydrocarvon mit Eisenchlorid, so geht es in Carvacrol über, vgl. Carvenon und Caron.

**Carvenon**, *Carveol*, Sdep.  $232^{\circ}$ , spec. Gew. 0,927,  $n_D = 1,4822$ , entsteht aus dem bei  $121^{\circ}$  schmelzenden Dioxyterpineol (S. 313) beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure neben Cymol, sowie aus Dihydrocarvon mit Schwefelsäure (A. **286**, 129). Oxim, Schmp.  $91^{\circ}$ , Semicarbazon, Schmp.  $202^{\circ}$ . Aehnelt ausserordentlich dem Isothujon (B. **28**, 1955).

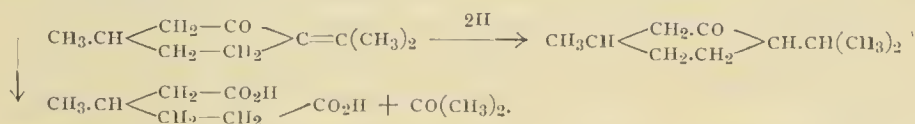
Caron siedet gegen  $210^{\circ}$  unter Umlagerung in Carvenon. Es entsteht aus Dihydrocarvonhydrobromid mit alkoholischem Kali. Bemerkenswerth ist die Beständigkeit des Carons gegen  $MnO_4K$  (B. **28**, 1589). **Dihydroeucarvon**, Sdep.  $87^{\circ}$  (14 mm), entsteht aus Dihydroeucarveol (B. **28**, 646).

**Thujon**, *Tanacetone*, Sdep.  $200^{\circ}$ , spec. Gew. = 0,917,  $n_D = 1,4511$ , findet sich im Rainfarnöl von *Tanacetum vulgare*, im Wermuthöl, Thujöl, Salbeiöl, Absinthöl und Artemisiaöl. Oxydirt man das Thujon mit  $MnO_4K$ , so erhält man die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Thujaketonsäure  $CH_3.CO.C_7H_{12}.CO_2H$ , Schmp.  $168^{\circ}$  und  $105^{\circ}$  (B. **25**, 3346, 3513). Es geht mit alkoholischer Schwefelsäure behandelt in Isothujon über. Beim Erwärmen auf  $280^{\circ}$  verwandelt es sich in Carvotanacetone (B. **28**, 1959). Oxim, Schmp.  $54^{\circ}$ , geht mit alkoholischer Schwefelsäure in Carvacrylamine über.

**Isothujon**, Sdp.  $231^{\circ}$ , spec. Gew. 0,927,  $n_D = 1,4822$ , Bildung s. Thujon. Oxim, Schmp.  $119^{\circ}$ .  $\alpha$ - und  $\beta$ -Semicarbazon, Schmp.  $208^{\circ}$  und  $148^{\circ}$  (B. **28**, 1955).

**Carvotanacetone**, Sdep.  $228^{\circ}$ , spec. Gew. 0,932 ( $21^{\circ}$ ),  $n_D = 1,47926$ , Bildung, s. Thujon. Oxim, Schmp.  $92^{\circ}$ . Semicarbazon, Schmp.  $177^{\circ}$  (B. **28**, 1959).

**Pulegon**  $CH_3.CH \begin{smallmatrix} \diagup CH_2-CO \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} > C=C(CH_3)_2$ , Sdep.  $221^{\circ}$ , spec. Gew. 0,936,  $n_D = 1,4846$ , ist in den ätherischen Ölen von *Mentha pulegium* und *Hedeoma pulegoidea* enthalten, die unter dem Namen *Poleöl* in den Handel kommen. Durch Addition von Wasserstoff geht das Pulegon (1) in Menthon (2) über, durch Oxydation wird es in  $\beta$ -Methyladipinsäure und Aceton gespalten (B. **25**, 3515):



**Menthadienketone**, *Ketodihydro-p-cymole*. Von diesen ist das früher als Carvol, später als Carvon bezeichnete Keton am wichtigsten wegen seiner genetischen Beziehung zu dem mit ihm isomeren Carvacrol und dem Limonen. Wie von den letzteren sind auch von dem Carvon drei Modificationen, das  $\alpha$ -, das l- und das  $[d+1]$ -Carvon bekannt.

**d-Carvon**  $CH_3.C \begin{smallmatrix} \diagup CO-CH_2 \\ \diagdown CH-CH \end{smallmatrix} > C.CH(CH_3)_2$  (B. **28**, 31) oder  $CH_3.CH \begin{smallmatrix} \diagup CO-CH \\ \diagdown CH=CH \end{smallmatrix} > C.CH(CH_3)_2$  oder  $CH_3.C \begin{smallmatrix} \diagup CH-CH_2 \\ \diagdown CH_2-CH_2 \end{smallmatrix} > CH.C \begin{smallmatrix} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix}$  (?) (B. **28**, 2145),  $[\alpha]_D = +62^{\circ}$ , Sdep.  $225^{\circ}$ , findet sich im Kümmelöl und im Dillöl. Es geht beim Erhitzen mit Kalihydrat oder mit Phosphorsäure in das isomere Carvacrol oder 2-Methyl-5-isopropyl-oxybenzol über, man nimmt daher an, dass in



dem Carvon die CO Gruppe, wie die Hydroxylgruppe, im Carvacrol in Orthostellung zur Methylgruppe sich befindet. Durch Reduction geht es in Dihydrocarveol (S. 314), beim Behandeln mit Ammoniumformiat in Dihydrocarvylamin (S. 315) über. Durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  wird aus Carvon: *Oxyterpenylsäure*  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$  gebildet, die leicht in ein Dilacton  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4$ , Schmp.  $129^\circ$  (B. **27**, 3333; **28**, 2148), übergeht. Die Carvone verbinden sich mit Schwefelwasserstoff, Chlor- und Bromwasserstoff.

**l-Carvon**,  $[\alpha]_D = -62^\circ$ , Sdep.  $225^\circ$ , kommt im Krauseminzöl und im Kuromojiöl (B. **24**, 81) vor. Es wird durch Destillation seiner bei  $187^\circ$  schmelzenden Schwefelwasserstoffverbindung mit Kalilauge rein erhalten.

**[d+l]-Carvon**, Sdep.  $225^\circ$ , entsteht durch Vermischen von d- und l-Carvon, sowie durch Oxydation von Carveolmethylläther (S. 315).

Mit den entsprechenden drei Limonenen sind die drei Carvone durch die drei Carvoxime verknüpft, die nicht nur aus den Carvonon durch Hydroxylamin, sondern auch aus den Limonennitrosochloriden mit alkoholischem Kali erhalten werden, und zwar entsprechen sich d-Carvon und l-Limonen einerseits, l-Carvon und d-Limonen andererseits, indem das l-Limonennitrosochlorid d-Carvoxim, das d-Limonennitrosochlorid l-Carvoxim giebt.

**d-Carvoxim**,  $[\alpha]_D = +39,71^\circ$ , und **l-Carvoxim**,  $[\alpha]_D = -39,34^\circ$ , schmelzen bei  $72^\circ$ . **[d+l]-Carvoxim** schmilzt bei  $93^\circ$  und entsteht aus Dipentenitrosochlorid (S. 309). Mit conc. Schwefelsäure lagert sich Carvoxim in p-Amidothymol um (S. 54, Umlagerung von  $\beta$ -Phenylhydroxylamin zu p-Amidophenol (A. **279**, 366).

**Eucarvon**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ , Sdep.  $104^\circ$  (25 mm), spec. Gew. 0,948 ( $20^\circ$ ), entsteht aus Carvonhydrobromid mit alkoholischem Kali und giebt mit methylalkoholischem Kali bei einer bestimmten Temperatur eine tiefblaue, unbeständige Färbung. Oxim Schmp.  $106^\circ$ . Semicarbazon  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N.NH.CO.NH}_2$ , Schmp.  $184^\circ$ . Bei der Reduction giebt Eucarvon: Dihydroeucarveol (S. 314).

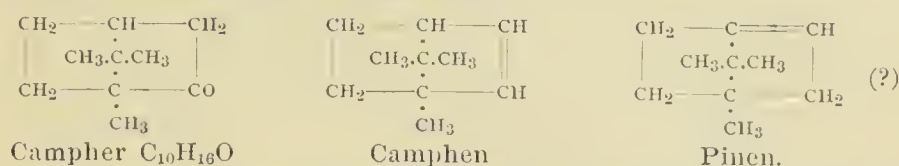
**Isocarvon**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ , Sdep.  $222\text{--}224^\circ$ , spec. Gew. 0,989 ( $19^\circ$ ),  $n_D = 1,5067$ , entsteht durch Oxydation von Isocarveol (S. 315). Oxim Schmp.  $98^\circ$ .

### C. Camphangruppe.

Der wichtigste Abkömmling dieser Gruppe ist der Campher, in dem man nach Bredt das Keton eines Hexahydrobenzols vor sich hat, in dem zwei in p-Stellung befindliche Kohlenstoffatome durch die Gruppe  $\text{CH}_3\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}\text{CH}_3$  miteinander verbunden sind; an dem einen dieser Kohlenstoffatome steht ausserdem noch eine Methylgruppe. In den zu dem Campher in naher Beziehung stehenden



Kohlenwasserstoffen hätte man alsdann wahrscheinlich ein ähnliches Kohlenstoffskelett anzunehmen:



Dem Campher sehr ähnlich ist das Fenchon. Das von dem Fenchon sich ableitende Fenchon wird daher neben Camphen und Pinen gestellt.

### 1. Kohlenwasserstoffe.

**Camphen**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (Constitution s. o.), Schmp.  $48^\circ$  ( $53^\circ$ ), Sdep.  $160^\circ$ ,  $n_D = 1,45514$  ( $54^\circ$ ), ist das einzige bekannte feste Terpen. Es ist in einer d-, einer l- und einer optisch inactiven Modification bekannt, die sich chemisch gleich verhalten. Camphen ist durch Umwandlung in Isoborneol (S. 321), im Citronellaöl von *Andropogon nardus*, im Ingweröl, im Kressoöl und im Campheröl nachgewiesen worden (B. 27, R. 163). Es entsteht aus Borneol mit Kaliumbisulfat bei  $200^\circ$ , aus Isoborneol mit  $\text{ZnCl}_2$  oder verdünnter Schwefelsäure, aus Pinen mit concentrirter Schwefelsäure, aus Pinenhydrochlorid mit Natriumacetat und Eisessig bei  $200^\circ$  und aus Bornylchlorid (S. 321) beim Erwärmen mit Anilin.

Durch Behandlung mit Eisessig und conc. Schwefelsäure entsteht aus Camphen Isoborneolacetat, durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  Camphenglycol (S. 322), mit Salpetersäure Camphosäure  $\text{C}_7\text{H}_{11}(\text{CO}_2\text{H})_3$ , Schmp.  $184^\circ$  (B. 24, R. 948).

**Dihydrocamphen**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$ , Schmp.  $155^\circ$ , Sdep.  $159^\circ$ , entsteht aus l-Pinenhydrochlorid und d-Bornylchlorid mit Natrium und Alkohol. Es ist optisch inactiv und sublimirt sehr leicht (v. Rosenberg, Privatmittheilung).

**Campholen**  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , Sdep.  $137^\circ$ , spec. Gew. = 0,795 ( $15^\circ$ ),  $n_D = 1,434$ , entsteht neben Carvacrol bei der Einwirkung von  $\text{ZnCl}_2$  auf Chlorcampher (B. 26, R. 492).

**Campholen**  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , Sdep.  $130^\circ$ , spec. Gew. = 0,8034 ( $14,5^\circ$ ),  $n_D = 1,4445$ , wird durch Kochen von Campholensäure erhalten. **Dibromür**  $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Br}_2$ , Schmp.  $97^\circ$  (B. 26, 923).

**Campholen**  $\text{C}_9\text{H}_{16}$ , Sdep.  $134^\circ$ , bildet sich bei der Destillation von Campholsäurechlorid mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Es geht mit Jodwasserstoffsäure bei  $280^\circ$  in Hexahydropsendocumol über (B. 27, R. 161).

**Pinen**  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (Constitution s. o.), Sdep.  $155^\circ$ , spec. Gew. 0,858 ( $20^\circ$ ),  $n_D = 1,46553$  ( $21^\circ$ ), bildet den Hauptbestandtheil der aus verschiedenen Nadelhölzern, besonders den Pinusarten, gewonnenen ätherischen Oelen: der Terpentinoele. Pinen findet sich auch in vielen anderen ätherischen Oelen, dem Eucalyptusöl, Wachholderbeeröl, Salbeiöl u. a. m.

**Terpentinöl.** Der aus den Nadelhölzern ausfließende Harzsaft,

Terpentin genannt, besteht aus einer Lösung von Harzen in Terpentinöl, welches beim Destilliren mit Wasser übergeht, während das Harz Colophonium (Geigenharz) zurückbleibt. Das Terpentinöl ist eine farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, spec. Gew. 0,856—0,87, Sdep. 158—160°. In Wasser ist es fast unlöslich, mischt sich mit absolutem Alkohol und Aether. Es löst Schwefel, Phosphor und Kantschuck, und dient zur Darstellung von Firnissen und Oelfarben.

Je nach der Herkunft unterscheiden sich die Terpentinöle, namentlich durch ihr verschiedenes Reductionsvermögen.

An der Luft absorbirt das Terpentinöl allmählich Sauerstoff, unter Ozonbildung und verharzt, daneben treten Ameisensäure, Essigsäure, und in geringer Menge Cymol auf. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure entstehen aus Terpentinöl: Terebinsäure (I, 449), Pyrocinchonsäureanhydrid (I, 456), p-Toluylsäure, Terephthalsäure n. a. m., durch Chromsäuremischung: Terebinsäure und Terpenylsäure  $\begin{matrix} \text{COO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H} \end{matrix}$  (B. 27, 3333; die I, 480 der Terpenylsäure zugeschriebene Formel ist unrichtig). Leitet man Terpentinöl durch glühende Kohlen so bilden sich Isopren, Toluol, m-Xylol, Naphthalin, Anthracen, Methylanthracen, Phenanthren u. a. m. Erhitzt man Terpentinöl mit Jod auf 230°—250°, so entstehen m-Xylol, wenig p-Xylol und Cymol, Pseudocumol, Mesitylen, Durol und Polyterpene. Siehe auch Terpinhydrat S. 312.

d-Pinen wird durch fractionirte Destillation aus amerikanischem Terpentinöl, l-Pinen aus französischem Terpentinöl erhalten, aber nicht chemisch rein. Stellt man aus diesen Modificationen das leicht zu reinigende Pinennitrosochlorid dar und setzt es mit Anilin um, so erhält man chemisch reines inactives Pinen von den weiter oben angegebenen Eigenschaften.

Durch Oxydation von Pinen mit Kaliumpermanganat wurden Pinonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , Sdep. 194° (13 mm), aus dieser eine Dimethyltricarbaldehylsäure  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6$ , Schmp. 127°, Isocamphoronsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_4$ , Schmp. 166°, Oxytrimethylbernsteinsäure  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_5$ , Schmp. 145° (B. 28, 1344) gewonnen.

Das Pinen enthält eine doppelte Bindung. Es vereinigt sich mit 2Cl oder 2Br zu flüssigen, wenig charakteristischen Verbindungen, die beim Erhitzen in Halogenwasserstoff und p-Cymol zerfallen. Das Pinen lässt sich leicht mit conc. Schwefelsäure oder mit Hilfe seiner Halogenwasserstoffadditionsproducte (s. w. u.) in Camphen, durch Erhitzen auf 250—270° in Dipenten umlagern. Durch Einwirkung feuchter Halogenwasserstoffsäuren entstehen aus Pinen Dipentendihydrohalogenide (S. 309), wahrscheinlich unter Zwischenbildung von Terpinhydrat, das bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure oder Schwefelsäure auf Pinen erhalten wird.

d-Pinenhydrochlorid, künstlicher Campher  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ , Schmp. 125°, Sdep. 208°, entsteht durch Einleiten von trockener Salzsäure in gut gekühltes Pinen. Es bildet eine weisse Krystallmasse, die nach Campher riecht. Das Hydrochlorid aus d-Pinen ist optisch inactiv, das l-Pinenhydrochlorid ist linksdrehend  $[\alpha]_D = -30^\circ$  ungefähr. Pinenhydrobromid, Schmp. 40° (A. 227, 282). Durch Abspaltung von HCl oder HBr entsteht Camphen.

Pinennitrosochlorid  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}(\text{NO})\text{Cl}$ , Schmp. 103°, wird durch Nitrosylchlorid, oder Amylchlorid, Eisessig und Salzsäure erhalten. Mit überschüssigem Anilin setzt es sich beim Kochen um in inactives Pinen, Amido-



azobenzol, Wasser und Salzsäure. **Pinennitrosobromid**, Schmp.  $92^{\circ}$ . Mit Basen liefern die Pinennitrosobromide leicht inactive Nitrolamine. Durch Reduction von Pinennitrosochlorid mit Natrium und Alkohol entsteht Nitrosopinen  $C_{10}H_{14}:N.OH$ , Schmp.  $132^{\circ}$  (B. 28, 646), das mit Zinkstaub und Essigsäure in Pinyllamin  $C_{10}H_{15}.NH_2$  übergeht.

**Fenchon**  $C_{10}H_{16}$ , Sdep.  $158-160^{\circ}$ , spec. Gew. 0,864,  $n_D = 1,469$ , optisch inactiv, entsteht Fenchylalkohol beim Erwärmen mit Kaliumsulfat, oder aus Fenchylchlorid mit Anilin (A. 284, 333). Das Fenchon addirt zwei Atome Brom. Durch Salpetersäure wird es erst in der Wärme angegriffen.

**Tetrahydrofenchon**  $C_{10}H_{20}$ , Sdep.  $160-165^{\circ}$ , spec. Gew. 0,7945 ( $22^{\circ}$ ),  $n_D = 1,4370$ , entsteht aus Fenchon und aus Fenchylalkohol durch Erhitzen mit Jodwasserstoff.

**Dihydrofenchon**  $C_9H_{18}$ , siehe Fencholensäure S. 329.

**2. Alkohole.** A. Einsäurige Alkohole: **Borneocampher**, **Borneol**, *Camphol*  $C_{10}H_{17}OH$ , Schmp.  $203^{\circ}$ , Sdep.  $212^{\circ}$ , kommt in drei Modificationen in der Natur vor. d-Borneol findet sich in *Dryobalanops Camphora*, einem auf Borneo und Sumatra wachsenden Baume, ferner im Rosmarin- und Spicköl. l-Borneol und inactives Borneol sind im Baldrianöl enthalten, sog. *Baldriancampher*. In Form von Fettsäure-, besonders von Essigestern, findet sich Borneol in vielen Nadelhölzern.

Das Borneol ist dem Japancampher sehr ähnlich, riecht aber zugleich pfefferähnlich, sublimirt leicht. d- und l-Borneol entstehen nebeneinander aus dem Campher durch Reduction mit Natrium und Alkohol (A. 230, 225) und geben durch Oxydation mit Salpetersäure Campher. Mit Kaliumbisulfat erwärmt spaltet sich Borneol in Wasser und Camphen (S. 319).

Methyläther, Sdep.  $194^{\circ}$ , Aethyläther, Sdep.  $204^{\circ}$  (B. 24, 3713), Acetylcster, Schmp.  $29^{\circ}$ , rhombisch hemiëdrisch, Sdep.  $98^{\circ}$  (10 mm)  $n_D = 1,46635$ ,  $[a]_D = +38^{\circ}20'$ .

**Bornylchlorid**, Schmp.  $148^{\circ}$ , aus Borneol mit  $PCl_5$  giebt unter Abspaltung von Salzsäure: Camphen.

**Isoborneol**  $C_{10}H_{17}.OH$ , Schmp.  $212^{\circ}$ , ist noch flüchtiger als Borneol. Es entsteht durch Verseifen seines Acetates mit alkoholischer Kalilauge. Das Acetat, Sdep.  $107^{\circ}$  (13 mm), entsteht durch Erwärmen von Camphen und Eisessig mit conc. Schwefelsäure auf  $50-60^{\circ}$  (D. R. P. 67255) (B. 27, R. 102).

**Campholalkohol**  $C_{10}H_{19}OH$ , Sdep.  $203^{\circ}$ , bildet sich aus Campholaminchlorhydrat (S. 322) mit Silbernitrit (B. 27, R. 126).

**Camphelalkohol**  $C_9H_{17}OH$ , Schmp.  $25^{\circ}$ , Sdep.  $179^{\circ}$ , entsteht aus Camphelaminchlorhydrat (S. 322) mit Silbernitrit. Er ist ein tertiärer Alkohol, der leicht in Wasser und den Kohlenwasserstoff  $C_9H_{16}$  zerfällt (B. 27, R. 126).

**Fenchylalkohol**  $C_{10}H_{17}.OH$ , Schmp.  $45^{\circ}$ , Sdep.  $201^{\circ}$ , spec. Gew. 0,933, entsteht in zwei Modificationen: durch Reduction von d- und l-Fenchon (S. 329). Er riecht durchdringend und äusserst unangenehm. d-Fenchylalkohol  $[a]_D = +10^{\circ}36'$ , entsteht aus l-Fenchon und l-Fenchylalkohol  $[a]_D = -10^{\circ}35'$  aus d-Fenchon (A. 284, 331). Siehe auch Tetrahydrofenchol.



Fenchylehlorid  $C_{10}H_{17}Cl$ , Sdep.  $85^{\circ}$  (14 mm), aus Fenchylalkohol mit Phosphorpentachlorid. Siehe Fenchon.

Isofencholenalkohol  $C_{10}H_{17}OH$ , Sdep.  $218^{\circ}$ , spec. Gew. 0,927 ( $20^{\circ}$ ),  $n_D = 1,476$ , entsteht aus Fencholenamid (S. 329) mit Alkohol und Natrium (A. 284, 337). Er wird leicht durch  $MnO_4K$  angegriffen. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wandelt er sich in Fenchonol  $C_{10}H_{18}O$ , Sdep.  $183^{\circ}$ , spec. Gew. 0,925 ( $20^{\circ}$ ),  $n_D = 1,46108$  um, einem vom Cineol, abgesehen von dem Siedepunkt, nicht zu unterscheidenden Körper.

B. Mehrsäurige Alkohole: Camphenylglycol  $C_{10}H_{16}(OH)_2$ , Schmp.  $192^{\circ}$ , aus Camphen mit  $MnO_4K$  (B. 23, 2311), geht mit  $HCl$  in ein dem Campher isomeres Oxyd über.

Pinenglycol  $C_{10}H_{16}(OH)_2$ , Sdep.  $145-147^{\circ}$  (14 mm), aus Pinen mit  $MnO_4K$ , geht mit Salzsäure in Pinol über (B. 27, 2270).

Pinolhydrat, *Sobrerol*  $C_{10}H_{16}(OH)_2$  ist in drei Modificationen bekannt. d-Pinolhydrat, Schmp.  $150^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = +150^{\circ}$  und l-Pinolhydrat, Schmp.  $150^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = -150^{\circ}$ , entstehen aus rechts- und linksdrehendem Terpentinsöl durch Oxydation im Sonnenlicht. [d+l]-Pinolhydrat wird aus Pinolhydrobromid mit Alkali und durch Vermischen aequimolekularer Mengen d- und l-Pinolhydrat erhalten. Durch Oxydation mit  $MnO_4K$  entsteht aus Pinolhydrat: *Terpenylsäure* (S. 320).

Pinol [d+l]-*Sobreron*  $C_{10}H_{16}O$ , Sdep.  $183^{\circ}$ , spec. Gew. = 0,953 ( $20^{\circ}$ ),  $n_D = 1,46949$ , optisch inaktiv, entsteht aus den drei Pinolhydraten mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist so indifferent wie das Cineol gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Sänrechloride. Bei der Oxydation des Pinols mit Salpetersäure oder Kaliumpermanganat entsteht *Terebinsäure* (I, 479).

Pinoldibromid  $C_{10}H_{16}Br_2O$ , Schmp.  $94^{\circ}$ , Sdep.  $143^{\circ}$  (11 mm), geht mit Natrium oder alkoholischem Kali in Pinol über. Durch Ameisensäure wird es zu Cymol reducirt (A. 268, 225).

Pinolnitrosochlorid  $C_{10}H_{16}O.NOCl$ , Schmp.  $103^{\circ}$ , giebt mit Basen Nitrolamine.

Pinolglycol  $C_{10}H_{16}O(OH)_2$ , Schmp.  $125^{\circ}$ , wird aus Pinoldibromid mit Silberoxyd oder Bleioxydhydrat, sowie aus seinem Diacetat, Schmp.  $97^{\circ}$ , erhalten (A. 268, 223).

Campherpinakon  $C_{20}H_{34}O_2$ , Schmp.  $176^{\circ}$ , entsteht neben Borneol bei der Reduction von Campher (B. 27, 2348).

3. Amine wurden durch Reduction von Nitrosopinen, von Oximen und Nitrilen, sowie aus Ketonen mit Ammoniumformiat erhalten.

Bornylamin  $C_{10}H_{17}.NH_2$ , Schmp.  $159^{\circ}$ , Sdep.  $199^{\circ}$ . Die Formylverbindung entsteht durch Erhitzen von Campher mit Ammoniumformiat, die Base selbst durch Reduction von Campheroxim mit Alkohol und Natrium. Das Bornylamin riecht ähnlich wie Campher und Piperidin. Formyl- und Acetylbornylamin schmelzen bei  $61^{\circ}$  und bei  $141^{\circ}$ , sie spalten sich, mit Essigsäureanhydrid erhitzt, bei  $200-210^{\circ}$  unter Bildung von Camphen (A. 269, 347). Camphylamin  $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$ , Sdep.  $194-196^{\circ}$ , entsteht durch Reduction von Campholensäurenitril. Benzoylverbindung Schmp.  $77^{\circ}$  (B. 20, 485; 21, 1128).

Campholamin  $C_{10}H_{19}.NH_2$  und Camphelamin  $C_9H_{17}.NH_2$  siehe Campholensäure S. 325.

In derselben Beziehung, wie Bornylamin und Camphylamin, stehen Fenchylamin und Fencholenamin zueinander.

Fenchylamin  $C_{10}H_{17}.NH_2$ , Sdep.  $195^{\circ}$ , spec. Gew. 0,9095 ( $22^{\circ}$ ), ist in drei Modificationen bekannt, die aus den entsprechenden Fenchonen durch

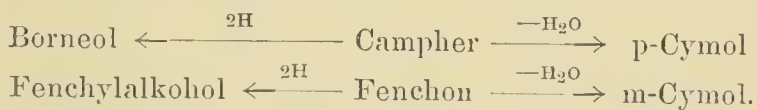
Erhitzen mit Ammoniumcarbonat oder durch Reduction der Fenchonoxime entstehen. d-Fenchylamin,  $[\alpha]_D = -24,89^0$ , aus d-Fenchon. Das optische Drehungsvermögen einer Reihe von Abkömmlingen ist untersucht: Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, Butyrylfenchylamin,  $[\alpha]_D = -36,56^0$ ,  $-46,62^0$ ,  $-53,16^0$ ,  $-53,11^0$  (A. 276, 317).

Fencholenamin  $C_9H_{15}.CH_2.NH_2$ , Sdep.  $110-115^0$  (21–24 mm), entsteht durch Reduction des Fencholensäurenitrils (A. 263, 138).

Pinylamin  $C_{10}H_{15}.NH_2$ , Sdep.  $207^0$  (760 mm),  $98^0$  (22 mm), spec. Gew. 0,943, entsteht durch Reduction von Nitrosopinen (S. 321) (A. 268, 197). Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht das Pinylamin in Isocarveol (S. 315) über, einen secundären Alkohol.

Amidoterebenten  $C_{10}H_{15}.NH_2$ , Sdep.  $197-200^0$  (760 mm), entsteht durch Reduction des zersetzlichen Nitroterebenten, des Einwirkungsproductes salpetriger Säure auf Terpentinöl. Chlorhydrat,  $[\alpha]_D = -48,5^0$ , es ist linksdrehend, einerlei ob man vom rechts- oder linksdrehenden Terpentinöl ausgeht (B. 22, R. 108; 24, R. 204).

4. **Ketone.** In den vorhergehenden Abschnitten sind zahlreiche Umwandlungsproducte der beiden einander im Verhalten ähnlichen, in der Constitution, wie es scheint, sehr verschiedenen Ketone  $C_{10}H_{16}O$ : Campher und Fenchon abgehandelt worden. Sie gehen durch Reduction in Borneol und Fenchylalkohol über, aus denen sie umgekehrt durch Oxydation erhalten werden können. Bei der Wasserentziehung mit Phosphorsäureanhydrid entsteht aus Campher: p-Cymol, aus Fenchon: m-Cymol:



Der Campher ist in zwei optisch activen und einer optisch inactiven Modification bekannt, das Fenchon in zwei optisch activen Modificationen.

d-Campher, gewöhnlicher Campher, Japancampher  $C_{10}H_{16}O$ , Schmp.  $175^0$ , Sdep.  $204^0$ ,  $[\alpha]_D = +44,22^0$  in Alkohol (A. 250, 352), ist im Campherbaum *Laurus camphora* enthalten und wird durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation gewonnen. Künstlich wird er durch Oxydation von Borneol mit Salpetersäure und von Camphen (S. 319) mit Chromsäuremischung gebildet. Er stellt eine farblose durchscheinende zähe Masse dar, krystallisirt aus Alkohol und sublimirt leicht in glänzenden Krystallen vom spec. Gew. 0,985. Er ist sehr flüchtig und wird therapeutisch verwendet. Seine alkoholische Lösung ist rechtsdrehend. Mit  $P_2O_5$  destillirt bildet Campher reines Cymol (S. 40); beim Kochen mit Jod entsteht Carvacrol  $C_{10}H_{14}O$  (S. 132). Beim Kochen mit Salpetersäure bildet er verschiedene Säuren, namentlich d-Camphersäure und Camphoronsäure. Durch Reduction geht er in Borneol (S. 321) über.

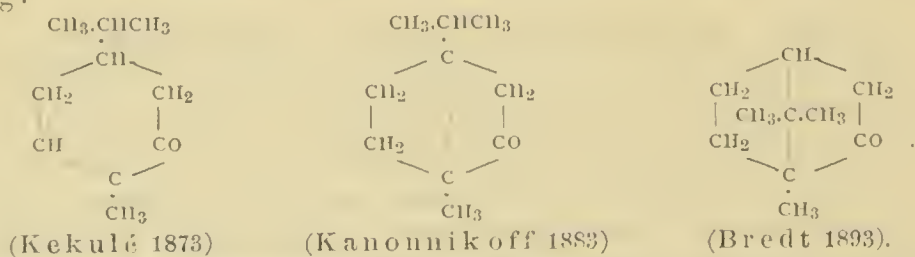
l-Campher, Matricariacampher findet sich im Oel von *Matricaria Parthenium*, gleicht dem d-Campher bis auf das Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -44,22^0$ . Er giebt bei der Oxydation l-Camphersäure.



[d+1]-Campher, Schmp. 178,6°, entsteht durch Vermischen von d- und l-Campher, durch Oxydation von i-Borneol, und i-Camphen mit Chromsäure (B. 12, 1756).

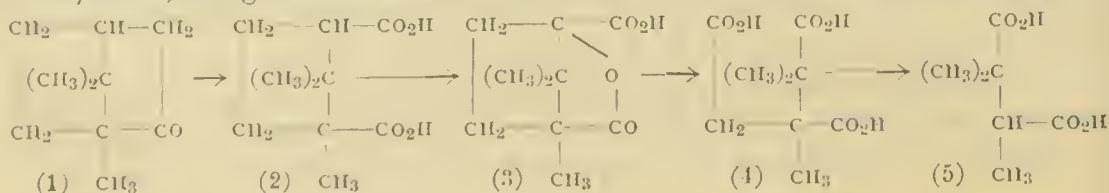
**Constitution des Camphers.** Die von Kekulé 1873 aufgestellte Campherformel (1) gab befriedigende Rechenschaft von dem Uebergang des Camphers in p-Cymol und in Carvaerol. Dagegen liess sich mit ihr die Anhydridbildung der Camphersäure, die zu einem siebengliedrigen Ring geführt hätte, nicht mit unseren Erfahrungen über die Anhydridbildung aliphatischer Dicarbonsäuren in Einklang bringen. Auch der Mangel an Additionsfähigkeit blieb unverständlich. Auf Grund optischer Verhältnisse (B. 16, 3050), die ebenfalls gegen eine Doppelbindung sprechen, stellte Kanonnikoff 1883 eine Formel für den Campher auf, in der die beiden p-Kohlenstoffatome des Sechserings im Campher untereinander in unmittelbarer Bindung standen. Die Anhydridbildung der Camphersäure, die damit zu der Aethylenbernsteinsäure in Parallele trat, liess sich mit dieser Formel besser verstehen. 1893 wies Baeyer darauf hin, dass das Camphersäureanhydrid, da es höher als das Hydrat schmilzt, wahrscheinlich einen n-Glutarsäureanhydridring enthält (A. 276, 265).

Die Camphersäure ist jedoch keineswegs das einzige Oxydationsproduct des Camphers; sie geht bei weiterer Oxydation in Camphansäure und in Camphoronsäure über. In der Camphoronsäure erkannte J. Bredt  $\alpha\beta$ -Trimethyltricarbaldehydsäure, da sie beim Erhitzen in Trimethylbernsteinsäureanhydrid, Isobuttersäure, Kohlensäure, Wasser und Kohle zerfällt. Er schliesst daraus, dass die Kohlenstoffgruppierung der Camphoronsäure, also auch der Trimethylbernsteinsäure in der Camphansäure, Camphersäure und dem Campher vorhanden sein müsse. Die von ihm demnach 1893 aufgestellte Formel (B. 26, 3047) kann man sich aus der Kekulé'schen Campherformel so entstanden denken, dass man die Isopropylgruppe um 180° dreht, bis sie innerhalb des Sechsrings liegt und dann ihr mittleres Kohlenstoffatom, die beiden Parakohlenstoffatome des Sechserings, verknüpfen lässt unter Wanderung eines H Atoms und Lösung der doppelten Bindung:



Die Lage der CO Gruppe zur Methylgruppe, wie sie die Kekulé'sche Formel zuerst annahm, um den Uebergang in Carvaerol (S. 323) zu erklären, ist in den beiden anderen Formeln dieselbe.

Die Oxydation des Camphers (1) zu Camphersäure (2), Camphansäure (3) und Camphoronsäure (4), sowie die Spaltung der letzteren in Trimethylbernsteinsäure (5), die auch unter den Oxydationsproducten des Camphers (B. 26, 2337) aufgefunden wurde, stellt das nachfolgende Schema dar:





Im Einklang mit dieser Auffassung des Camphers stellt die partielle Synthese desselben durch Destillation von homocamphersaurem Calcium (Ch. Z. 1895, 19, 1755).

Von dieser Campherformel leiten sich eine neue Formel für Borneol, neue Formeln für Camphen, Pinen und zahlreiche andere Verbindungen ab, die mit dem Campher in genetischen Beziehungen stehen.

Eine neuerdings vorgeschlagene, auf ähnlicher Grundlage beruhende Campherformel findet sich B. 28, 1079, 2151 entwickelt. Wenig wahrscheinlich ist unter anderem die dort gemachte Annahme, dass die Camphoronsäure zwei Carboxylgruppen an demselben Kohlenstoffatom enthält.

**Umwandlungsproducte des Camphers.** Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Campher entstehen Mono- und Disubstitutionsproducte.  $\alpha$ - und  $\beta$ ,d-Chlorcampher, Schmp.  $92^{\circ}$  und  $100^{\circ}$ .  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dichlorcampher, Schmp.  $93^{\circ}$  und  $77^{\circ}$ ,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Bromcampher, Schmp.  $76^{\circ}$  und  $61^{\circ}$ . Mit  $\text{PCl}_5$  giebt Campher ein bei  $155^{\circ}$  schmelzendes Campherdichlorid (A. 196, 259). Durch Erwärmen von  $\alpha$ -Chlorcampher mit rauchender Salpetersäure entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Chlornitrocampher, Schmp.  $95^{\circ}$  und  $98^{\circ}$ , die durch Reduction mit Kupfer-Zink  $\alpha$ - und  $\beta$ -Nitrocampher geben (B. 22, R. 266; 23, R. 115).

Campheroxim  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{:NOH}$ , Schmp.  $118^{\circ}$ , Sdep.  $249^{\circ}$  (A. 259, 331), riecht campherartig; s. a. Bornylamin S. 322. Camphersemicarbazon  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{:N.NH.CO.NH}_2$ , Schmp.  $237^{\circ}$  (28, 2191).

Campholsäure  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $95^{\circ}$ , entsteht durch Erhitzen von Campher und Natrium in Xylol (B. 28, R. 376), oder von Camphernatrium auf  $288^{\circ}$ . Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zu Camphersäure und Camphoronsäure oxydirt (B. 27, R. 752). Amid, Schmp.  $79^{\circ}$ . Nitril, Schmp.  $72^{\circ}$ , Sdep.  $218^{\circ}$ , giebt durch Reduction Campholamin  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH}_2$ , Sdep.  $210^{\circ}$ . Das Amid giebt mit Brom und Alkalilauge Camphelylisoncyanat, Sdep.  $201^{\circ}$ , aus dem man Camphelamin  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NH}_2$ , Schmp.  $43^{\circ}$ , Sdep.  $175^{\circ}$ , erhält (B. 26, R. 21; 27, R. 126).

$\alpha$ -Campholensäure  $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{CO}_2\text{H}$ , Sdep.  $260^{\circ}$ , spec. Gew. 0,992 ( $19^{\circ}$ ), optisch activ,  $n_D = 1,47125$ , entsteht aus ihrem Amid durch Kochen mit alkoholischem Kali. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die  $\alpha$ -Campholensäure in eine bei  $140^{\circ}$  schmelzende Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , Isocamphoronsäure  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_6$ , Schmp.  $167^{\circ}$ , über (A. 263, 340), sowie in Pinonsäure (S. 320) und deren Oxydationsproducte (B. 28, 2173). Durch Kochen am Rückflusskühler zerfällt die Campholensäure in  $\text{CO}_2$  und Campholen  $\text{C}_9\text{H}_{16}$  (S. 319).  $\alpha$ -Amid Schmp.  $130^{\circ}$ , entsteht aus dem Nitril mit alkoholischer Kalilauge. Nitril, Sdep.  $225^{\circ}$ , aus dem Campheroxim mit verdünnter Schwefelsäure.

$\beta$ -Campholensäure, Schmp.  $52^{\circ}$ , Sdep.  $245^{\circ}$ , optisch inactiv. Amid, Schmp.  $40^{\circ}$ .  $\beta$ -Nitril, Sdep.  $220^{\circ}$ , entsteht durch Erhitzen von Campheroxim mit Jodwasserstoffsäure. Ueber die Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  s. B. 28, 2175.

Dihydrocamphenolacton  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , Schmp.  $25\text{--}30^{\circ}$ , wandelt sich beim Sdep.  $260^{\circ}$  theilweise in  $\beta$ -Campholensäure um. Es entsteht durch Erhitzen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäure mit Säuren, durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Isoaminocamphers für sich, oder seines Chlorhydrates mit Natriumnitrit. Mit Chromsäure oxydirt giebt es das bei  $144^{\circ}$  schmelzende Oxydihydrocampholensäurelacton (B. 28, 2174).

Isoaminocampher  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$ . Schmp.  $39^{\circ}$ , Sdep.  $255^{\circ}$  (769 mm)  $152^{\circ}$  (65 mm), wird durch Einwirkung starker Mineralsäuren auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäureamid, sowie auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Campholensäurenitril erhalten. Der

Isoaminocampher ist vielleicht das dem Dihydrocampholenolacton entsprechende Lactam.

**Campherchinon**  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $198^0$ , entsteht aus Isonitrosocampher durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, durch salpetrige Säure oder Natriumbisulfit, sowie durch Oxydation von Camphocarbonsäure (B. **27**, 1447). Es gleicht dem Chinon und den  $\alpha$ -Diketonen, riecht eigenthümlich süßlich, ist mit Wasserdampf flüchtig und sublimirt bei  $50-60^0$  in goldgelben Nadeln (A. **274**, 71).

**Isonitrosocampher**  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C:N.OH} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{C:O} \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $153^0$ , bildet sich durch Einwirkung von Amylnitrit und Natriumaethylat auf Campher. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in Camphersäureimid (B. **26**, 241), Zink und verdünnte Säuren in Amidocampher (A. **274**, 71).

**Campherdioxime**,  $\alpha$ -Dioxim, Schmp.  $181^0$ ,  $\beta$ -Dioxim, Schmp.  $220^0$ , entstehen aus Isonitrosocampher mit essigsäurem Hydroxylamin.  $\gamma$ -Dioxim, Schmp.  $131^0$ , aus Isonitrosocampher mit freiem Hydroxylamin (B. **26**, 243).

**Amidocampher**  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CH.NH}_2 \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix}$ , Sdep.  $244^0$ , entsteht aus Isonitrosocampher (s. d.) durch Reduction. Paraffinartige Masse, riecht fischartig. Chlorhydrat, Schmp.  $224^0$ , wirkt ähnlich aber erheblich schwächer wie Curare. Acetylverbindung, Schmp.  $108^0$  (A. **274**, 91).

**Azocampher**, *Monoketazocampherchinon*  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} < \text{N} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{N} \end{smallmatrix}$  Schmp.  $74^0$ , gelbe Krystalle, wird durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidocampherchlorhydrat erhalten (B. **26**, 1718).

**Camphenon**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} = \text{CH} \\ | \quad \quad | \\ (\text{CH}_3)_2\text{C} \quad \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{C}(\text{CH}_3) \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{CO} \end{array}$  (?), Schmp.  $168-170^0$ , entsteht neben Azocamphenon durch Erhitzen von Azocampher. Es riecht wie Campher. Oxim, Schmp.  $132^0$  (B. **27**, R. 590).

**Azocamphenon**  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C:N.N:C} \\ \diagup \text{C} \diagdown \\ \text{CO} \quad \text{OC} \end{smallmatrix} > C_8H_{14}$ , Schmp.  $222^0$  (B. **27**, R. 892).

**Camphersäure**. Es sind vier optisch active und zwei inactive Camphersäuren bekannt.

**d-Camphersäure**, *gewöhnliche Camphersäure* (Constitution s. S. 325)  $C_8H_{14}(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $187^0$ ,  $[\alpha]_D = +49,7^0$  in Alkohol, entsteht durch Erhitzen von d-Campher oder Campholsäure mit Salpetersäure (A. **163**, 323) und ist bei der Leichtigkeit ihrer Gewinnung eingehend untersucht. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder beim Behandeln mit Acetylchlorid (A. **226**, 1) geht sie in ihr Anhydrid, Schmp.  $221^0$ , Sdep.  $270^0$ . Die Säure ist rechtsdrehend.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht die Camphersäure in Camphansäure und in Isopropylbernsteinsäure, durch Oxydation mit Salpetersäure in Camphoronsäure und Dinitrocapronsäure  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{C.CO}_2\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3.\text{C}(\text{NO}_2)_2 \end{array}$  mit Chromsäure in Camphoronsäure und Trimethylbernsteinsäure, mit Brom und Wasser in Camphansäure (s. u.) über. Durch Destillation von camphersäurem Calcium entsteht **Campherphoron**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3).\text{CO} \end{array}$ , Sdep.  $195-200^0$ ,



das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat  $\alpha$ -Methylglutarsäure giebt (B. 26, 3053).

Die  $\alpha$ -Camphersäure bildet zwei Reihen saurer Ester, die einen, *Allo-Ester*, entstehen durch theilweise Verseifung der neutralen Ester, die anderen, *Ortho-Ester*, durch theilweise Esterification der Säuren (B. 26, 289). Elektrolyse der Estersäuren s. B. 26, 600, R. 87, 614, 688.

Dichlorid  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CCl}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$ , Sdep.  $140^\circ$  (15 mm) (B. 23, R. 229).

Diamid  $C_8H_{14}C_2O_2(NH_2)_2$ , Schmp.  $197^\circ$ . Kaliumhypobromid giebt  $C_{10}H_{16}N_2O_2$ , Schmp.  $235^\circ$  (B. 27, R. 894). Aminsäure (B. 27, 917).

Imid  $C_8H_{14}C_2O_2NH$ , Schmp.  $248^\circ$ , Sdep.  $300^\circ$ , entsteht auch aus Isonitrosocampher (B. 26, 58, 242; A. 257, 308).

Methylimid  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > NCH_3$ , Schmp.  $40-42^\circ$ , aus Camphersäureimid-silber und Jodmethyl und aus dem Methylisoimid durch Erhitzen über den Schmelzpunkt.

Methylisoimid  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{C}=\text{N.CH}_3 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > O$  Schmp.  $134^\circ$ , aus Campher-methylamin-säure mit Acetylchlorid oder  $PCl_3$  (B. 26, R. 688).

Campherylhydroxylamin  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > N.OH$ , Schmp.  $225^\circ$  (B. 27, R. 893).

l-Camphersäure entsteht durch Oxydation von Matricariacampher, gleicht bis auf das Drehungsvermögen in jeder Hinsicht der d-Camphersäure.

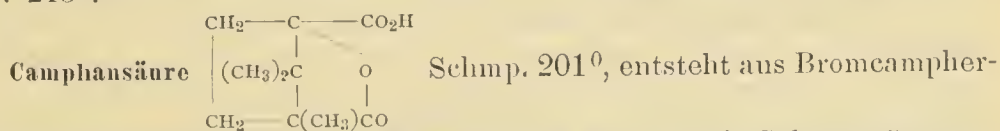
[d+1]-Camphersäure, *Paracamphersäure*, Schmp.  $204^\circ$ , entsteht beim Vermischen alkoholischer Lösungen aequimolekularer Mengen d- und l-Camphersäure (B. 23, R. 229).

d-Isocamphersäure, d-*cistrans*-Camphersäure, Schmp.  $171^\circ$ ,  $[\alpha]_D = +48^\circ$ ; durch Erhitzen von l-Camphersäure mit Wasser oder besser mit einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure wird zum Theil rechtsdrehende sog. Isocamphersäure erhalten, sie bildet kein eigenes Anhydrid, lässt sich daher mittelst Acetylchlorid leicht von der l-Camphersäure trennen.

l-Isocamphersäure,  $[\alpha]_D = -48^\circ$ , entsteht ebenso aus d-Camphersäure, sowie aus d-Camphersäurechlorid,

[d+1]-Isocamphersäure, Schmp.  $191^\circ$ , wird durch Vereinigung von d- und l-Isocamphersäure erhalten. Durch Erhitzen der Isocamphersäuren werden die entsprechenden Camphersäureanhydride gebildet (B. 27, 2001).

Bromcamphersäureanhydrid (Constitution s. Camphansäure)  $C_{10}H_{11}BrO_3$ , Schmp.  $215^\circ$ .



säureanhydrid beim Kochen mit Wasser. Sie wird durch Salpetersäure zu Camphoronsäure oxydirt. Durch Destillation zerfällt die Camphansäure in Campholacton und Lauronolsäure unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  (A. 227, 1).

Lauronolsäure  $C_8H_{13}.CO_2H$ , farbloses Oel, entsteht auch aus Bromcamphersäureanhydrid mit Soda, lagert sich beim Stehen oder Kochen in salzsaurer Lösung in Campholacton  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $50^\circ$  (A. 227, 5) um.

Isolauronolsäure  $C_8H_{13}.CO_2H$ , Schmp.  $134^\circ$ , entsteht aus Sulfoamphylsäure bei  $200^\circ$ .

Sulfoamphylsäure, *Sulfocamphersäure*  $C_9H_{16}SO_6 + 2H_2O$ , Schmp.  $160-165^\circ$ , entsteht bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Campher-



säure. Beim Erhitzen geht sie in Isolaureonsäure, bei der Oxydation mit Salpetersäure in Sulfoisopropylbernsteinsäure und in Dimethylmalonsäure über (B. 26, 2044).

Camphoronsäure, *αβ-Trimethyltricarballysäure* wurde früher bereits beschrieben (I, 499) und (S. 325) ihre Bedeutung für die Erkenntniss der Constitution des Camphers auseinandergesetzt. Ergänzend sei hier bemerkt, dass die Camphoronsäure beim Behandeln mit Brom zwei isomere Oxycamphoronsäuren liefert, die sich mittelst der Baryumsalze trennen lassen.

*α-Oxycamphoronsäure, Camphoronsäure*  $(\text{CO}_2\text{H})_2\text{C}_6\text{H}_{10} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{O} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$ , Schmp. 209°. *β-Oxycamphoronsäure*  $(\text{CO}_2\text{H})_3\text{C}_6\text{H}_{10}\cdot\text{OH}$ , Schmp. 248°. Beide Säuren verwandeln sich beim Erhitzen in Camphoronsäureanhydrid  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{O} \end{smallmatrix}$ , Schmp. 137°, das mit Wasser in Camphoronsäure übergeht.

Oxymethylencampher  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{C}=\text{CH}\cdot\text{OH} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix}$ , Schmp. 77°, bildet sich bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumacetylacrylat und Ameisenester auf Campher (A. 281, 306). Durch Hydroxylamin geht der Oxymethylencampher in das Oxim des Formylcamphers und in Cyancampher über.

Chlormethylencampher  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CHCl} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix}$ , Sdep. 119° (16 mm), aus Oxymethylencampher mit  $\text{PCl}_3$ .

Anhydrid des Oxymethylencamphers  $[(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{CO})=\text{CH}]_2\text{O}$ , Schmp. 188°, aus dem Natriumsalz des Oxymethylencamphers und dem Chlormethylcampher.

Methyläther  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O})=\text{CHOCH}_3$ , Schmp. 40°, Sdep. 262°, 1) aus Oxymethylencampher, Natriummethylat und Jodmethyl, 2) aus Chlormethylencampher und Natriummethylat, 3) aus Oxymethylencampher, Methylalkohol und Salzsäure.

Acetat  $(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O})=\text{CH}\cdot\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , Schmp. 63°, Sdep. 290—293°, aus Oxymethylencampher und Essigsäureanhydrid.

Cyanhydrin des Oxymethylencamphers  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{CH}\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CN} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix}$ , Schmp. 122°, aus Oxymethylencampher, Eisessig und Cyankalium.

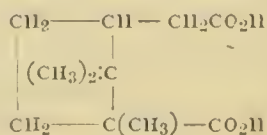
Cyanmethylencampher  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CHCN} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix}$ , Schmp. 46°, Sdep. 280°, entsteht aus dem Cyanhydrin des Oxymethylencamphers durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Geht mit Salzsäure in Eisessiglösung auf 120° erhitzt über in

Camphermethylen-carbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix}$ , Schmp. 101°.

d-Camphocarbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix}$  schmilzt bei 128° unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung. Sie entsteht aus Natriumcampher und Kohlensäure (B. 24, 3382). Ihre Ester geben Natriumverbindungen, aus denen beim Erhitzen mit Halogenalkylen: Alkylcamphocarbonsäureester entstehen, deren Säuren unter  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beim Erhitzen zerfallen in Alkylcampher.

d-Cyancampher  $\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{smallmatrix} \text{CH}\cdot\text{CN} \\ \diagup \text{CO} \end{smallmatrix}$ , Schmp. 127°, entsteht beim Einleiten von Cyan in Natriumcampher und durch Erwärmen einer Lösung von Natriumoxymethylencampher mit Hydroxylaminchlorhydrat (A. 281, 349). Mit Alkalien geht er in Natriumcyancampher über, mit Halogenalkylen in Alkylcyancampher.

d-Homocamphersäure, *Hydroxycamphocarbonsäure*



Schmp. 234<sup>0</sup>, entsteht durch Kochen von Cyancampher mit wässriger Kalilauge. Bei der Destillation des Calciumsalzes im CO<sub>2</sub>-Strom bildet sich d-Campher.

d-Hydrocampherylessigsäure  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \swarrow CH_2 \cdot CH_2CO_2H \\ \searrow CO_2H \end{smallmatrix}$ , Schmp. 142<sup>0</sup>, entsteht durch Erhitzen von Hydrocampherylmalonsäure (A. 257, 303).

d-Hydrocampherylmalonsäure  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \swarrow CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2 \\ \searrow CO_2H \end{smallmatrix}$ , Schmp. 178<sup>0</sup>, wird durch Reduction des Campherylmalonsäureesters erhalten (A. 257, 301).

d-Campherylmalonsäureester  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \swarrow C \begin{smallmatrix} \nearrow C(CO_2C_2H_5)_2 \\ \searrow O \end{smallmatrix} \\ \searrow CO \end{smallmatrix}$  Schmp. 82<sup>0</sup>, Sdep. 274<sup>0</sup> (40 mm), entsteht durch Einwirkung von Natriummalonsäureester auf Camphersäurechlorid.

**Fenchon**  $\begin{array}{c} CH_2 - CH - CHCH_3 \\ | \quad | \\ (CH_3)_2C \quad | \\ | \quad | \\ CH_2 - CH - CO \end{array}$  (?), Schmp. +5<sup>0</sup>, Sdep. 192—194<sup>0</sup>, spec. Gew.

= 0,9465 (19<sup>0</sup>),  $n_D = 1,46306$ , ist in 2 isomeren Modificationen bekannt und das dem Campher im Verhalten ähnlichste Keton aller bekannten Ketonabkömmlinge der Terpene. d-Fenchon,  $[a]_D = +71,70^0$ , ist 1890 von Wallach und Hartmann im Fenchelöl, l-Fenchon,  $[a]_D = -66,94^0$ , von Wallach 1892 neben Pinen und Thujon oder Tanacetone im Thujaoel aufgefunden worden. Es ist gegen concentrirte Salpetersäure sehr beständig. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Dimethylmalonsäure, Essigsäure und Oxalsäure oxydirt. Durch Rednction geht es in d- und l-Fenchylalkohol (S. 321) und in Tetrahydrofenchon (S. 321) über. Unter den Bedingungen, unter denen sich aus Campher p-Cymol bildet, entsteht aus Fenchon m-Cymol, z. B. beim Erhitzen mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Das Fenchon bildet keine Oxymethylenverbindung.

Fenchonoxim C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>:NOH, Schmp. 161<sup>0</sup>, Sdep. 240<sup>0</sup>,  $[a]_D = +65,94^0$ .

Fencholensäure C<sub>9</sub>H<sub>15</sub>.CO<sub>2</sub>H, Sdep. 260<sup>0</sup>, spec. Gew. 1,0045.  $n_D = 1,4766$ , entsteht aus ihrem Amid (*α*-Isofenchonoxim) und ihrem Nitril (Fenchonoximanhydrid) durch Verseifen mit alkoholischer Kalilauge. Mit HJ reducirt geht sie in Dihydrofencholen C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>, Sdep. 140<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,79 (20<sup>0</sup>),  $n_D = 1,43146$ . Amid (*α*-Isofenchonoxim), Schmp. 113<sup>0</sup>, entsteht aus dem Nitril mit alkohol. Kali. Nitril (Fenchonoximanhydrid), Sdep. 217<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,898 (20<sup>0</sup>),  $n_D = 1,46108$ ,  $[a]_D = +43,31^0$ , entsteht bei gelindem Erwärmen von Fenchonoxim mit verdünnter Schwefelsäure.

β-Isofenchonoxim C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO, Schmp. 137<sup>0</sup>, entsteht aus *α*-Isofenchonoxim durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Es ist ein basischer Körper, vielleicht ein Lactam.

### Harze.

In naher genetischer Beziehung zu den Terpenen stehen die Harze, welche zugleich mit ersteren in Pflanzensecreten vorkommen und durch Oxydation derselben an der Luft gebildet werden. Ihre natürlichen dicken Lösungen in ätherischen Oelen und Terpentinölen werden Balsame (Terpentine) genannt, während die eigentlichen Hartharze feste amorphe, meist glasglänzende Körper darstellen. Ihre Lösungen in Alkohol, Aether oder Terpentinölen bilden die technischen Harzfirnisse.

Die meisten natürlichen Harze scheinen aus einem Gemenge

verschiedener eigenthümlicher Säuren, der Harzsäuren, zu bestehen. Durch Alkalien werden sie zu den sog. Harzseifen gelöst, aus denen durch Säuren wieder die Harzsäuren gefällt werden. Beim Schmelzen mit Alkalien entstehen aus ihnen verschiedene Benzolverbindungen (Resorcin, Phloroglucin, Protocatechusäure); mit Zinkstaub destillirt bilden sie Benzole, Naphtalin etc.

Colophonium findet sich im Terpentin (S. 320) und hinterbleibt bei der Destillation desselben als geschmolzene Masse (Geigenharz). Es besteht wesentlich aus der Abietinsäure  $C_{19}H_{28}O_2$  (B. 26, R. 697) (Sylvinsäure), welche durch heissen Alkohol ausgezogen wird, in Blättchen krystallisirt und bei  $139^0$  ( $147^0$ ) schmilzt. Durch Oxydation bildet die Trimellithsäure, Isophthalsäure und Terebinsäure.

Gallipotharz, aus *Pinus maritima*, enthält Pinarsäure  $C_{20}O_{30}O_2$ , welche bei  $210^0$  schmilzt, der Sylvinsäure sehr ähnlich ist und im Vacuum destillirt in letztere übergeht. Neueren Untersuchungen nach besteht die Pinarsäure aus 3 isomeren Säuren (B. 19, 2167).

Gummilack, aus ostindischen Feigenbäumen gewonnen, bildet geschmolzen den Schellack, welcher zur Bereitung von Siegellack und Firnissen dient.

Ein fossiles Harz ist der in Braunkohlenlagern vorkommende Bernstein, der aus Bernsteinsäure, zwei Harzsäuren und einem flüchtigen Oele besteht. Nach dem Schmelzen ist er in Alkohol und Terpentinöl leicht löslich und dient dann zur Bereitung von Firnissen.

Zu den sog. Gummi- oder Schleimharzen, welche mit Pflanzenschleimen und Gummi gemengt im Milchsaft von Pflanzen vorkommen, gehören Gummigut, Euphorbium, Asafoetida, ferner Kautschuck und Guttapercha.

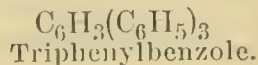
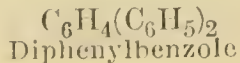
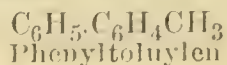
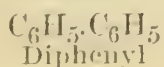
**Kautschuck** ist seiner mannigfachen Verwendbarkeit halber besonders wichtig. Er wird aus tropischen Euphorbiaceen, Apocineen u. a. m. gewonnen; in Brasilien wird er aus *Siphonia elastica*, in Indien aus *Ficus elastica* u. a. Ficusarten Kautschuck bereitet. Der gereinigte Kautschuck ist nach der Formel  $(C_5H_8)$  zusammengesetzt. Bei der Destillation liefert er Isopren  $C_5H_8$  (I, 93, 564), das sich wieder freiwillig zu Kautschuck polymerisirt, und Dipenten.

Der Kautschuck vermag Schwefel aufzunehmen, wenn man ihn mit Schwefel durchknetet oder mit einem Gemisch von  $S_2Cl_2$  und  $CS_2$  behandelt (B. 27, R. 204). Man erhält so den vulkanisirten Kautschuck, der innerhalb weiter Temperaturgrenzen elastisch bleibt.

## Mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe.

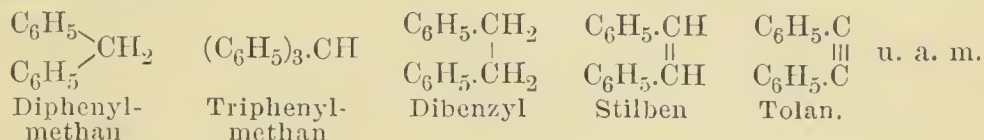
### A. Phenylbenzole und Polyphenylfettkohlenwasserstoffe.

In ähnlicher Weise, wie man Alkylgruppen miteinander vereinigen oder sie in Benzol und seine Homologen einführen kann, lassen sich auch die Benzolwasserstoffatome durch Phenyl-, Toly-, Benzylgruppen und andere Kohlenwasserstoffreste ersetzen. Es entstehen 1) die Phenylbenzole, bei denen die Benzolkerne unmittelbar verbunden sind:





2) Die Polyphenylparaffine, -olefine, -acetylene, bei denen die Benzolreste durch Reste von Fettkohlenwasserstoffen zusammengehalten werden:



An diese Gruppen reihen sich B. die aromatischen Kohlenwasserstoffe mit condensirten Kernen.

### I. Phenylbenzolgruppe.

**1. Diphenylgruppe.** Der Grundkohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Diphenyl oder Phenylbenzol.

**Diphenyl**, *Phenylbenzol*, *Biphenyl*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $71^\circ$ , Sdep.  $254^\circ$ , findet sich in geringer Menge im Steinkohlentheer. Es entsteht 1) aus Benzol beim Leiten durch glühende Röhren (Berthelot, Z. f. Ch. 1866, 707; B. 9, 547; A. 230, 5), 2) aus Brombenzol in Aether oder Benzol mit Natrium (Fittig, A. 121, 363), 3) aus Diazobenzolchlorid a) mit Benzol mit Aluminiumchlorid, b) mit  $\text{SnCl}_2$ , c) aus Diazobenzolsulfat mit Alkohol und Cu-Pulver, d) aus Diazobenzolsulfat und erwärmten Benzol (B. 23, 1226; 26, 1997).

Durch  $\text{CrO}_3$  wird es in Eisessiglösung zu Benzoësäure oxydirt, mit Natrium in Amylalkohol zu Tetrahydrodiphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ , Sdep.  $245^\circ$  reducirt, dessen Dibromid durch alkohol. Kali in Dihydrodiphenyl  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ , Sdep.  $248^\circ$ , umgewandelt (B. 21, 846). Mit Methylenchlorid und Aluminiumchlorid entsteht aus Diphenyl: Fluoren (B. 19, R. 672).

**Alkylirte Diphenyle** wurden erhalten: 1) aus ihren Amidoverbindungen mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung (B. 17, 468, 21, 1096); 2) aus gebromten Alkylbenzolen mit Natrium (B. 4, 396); 3) aus Diphenyl, Chloralkyl oder Aethylen und Aluminiumchlorid (B. 20, R. 218); 4) aus einkernigen aromatischen Diazochloriden, s. S. 91. Die Stellung der Alkylreste wird durch Oxydation ermittelt, wenn sie nicht durch die Constitution des Generatoren gegeben ist.

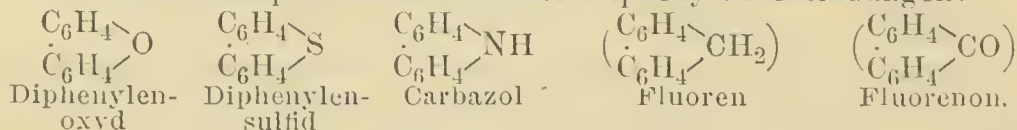
m-Phenyltolyl, m-Methyldiphenyl . . . . .	Sdep. $272-277^\circ$ .
p-Phenyltolyl (B. 26, 1996) . . . . .	Schmp. $+3^\circ$ . . . . . $263-267^\circ$ .
m-Aethyldiphenyl . . . . .	" . . . . . $283^\circ$ .
m <sub>2</sub> -Ditolyl, m,m-Dimethyldiphenyl (B. 25, 1032) . . . . .	" . . . . . $286^\circ$ .
o,m-Ditolyl . . . . .	" . . . . . $286^\circ$ .
p <sub>2</sub> -Ditolyl . . . . .	Schmp. $121^\circ$ , unzersetzt flüchtig.

**Substitutionsproducte des Diphenyls.** Von jedem Monosubstitutionsproduct des Diphenyls lässt die Theorie drei Isomere voraussehen. Cl, Br,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$  treten vorzugsweise in p-Stellung zur Bindungsstelle der beiden Benzolreste. Neben den p- und p<sub>2</sub>-Derivaten entstehen o- und o,p-Derivate. Die p<sub>2</sub>-Derivate mit zwei verschiedenen Substituenten, wie z. B. p-Brom-p-Nitrodiphenyl geben bei der Oxydation sowohl p-Brom als p-Nitrobenzoësäure (s. Benzidin). Auch aus den Amidodiphenylen, besonders dem Benzidin oder p<sub>2</sub>-Diamidodiphenyl und aus den

Diphenylsulfosäuren kann man ganz wie bei den entsprechenden Benzolderivaten zahlreiche Abkömmlinge des Diphenyls bereiten.

Bemerkenswerth ist, dass o-Disubstitutionsproducte bekannt sind, bei denen ein zweiwerthliges Atom, O und S, oder eine zweiwerthige Atomgruppe: NH (CH<sub>2</sub>, CO) zwei in o-Stellung zu der Bindungsstelle der beiden Benzolreste stehende Wasserstoffatome ersetzt.

Von den Hauptvertretern solcher Diphenylverbindungen:



werden die drei ersteren im Anschluss an Furfuran, Thiophen und Pyrrol bei den heterocyclischen Verbindungen abgehandelt. Sie entstehen durch Pyroreaction aus Phenyläther, Phenylsulfid und Diphenylamin. *Die Pyrocondensation solcher Diphenylverbindungen zu Diphenylenverbindungen tritt in Di-o-Stellung ein.*

Halogendiphenyle. o- und p-Chlordiphenyl, Schmp. 34°, Sdep. 267°, und Schmp. 75°, Sdep. 282°. o- und p-Bromdiphenyl flüssig, Sdep. 297°, und Schmp. 89°, Sdep. 310°. p<sub>2</sub>-Dichlor-, p<sub>2</sub>-Dibrom- und p<sub>2</sub>-Dijoddiphenyl, Schmp. 148°, Sdep. 315°; Schmp. 164°, Sdep. 357°, und Schmp. 202° (A. 207, 333).

Perchlordiphenyl C<sub>12</sub>Cl<sub>10</sub> schmilzt noch nicht bei 270°. Es entsteht häufig bei Perchlorirungsreactionen (B. 16, 2881).

Nitrodiphenyle. Durch Nitrirung von Diphenyl werden o-, p-Nitro- sowie p<sub>2</sub>- und o,p-Dinitrodiphenyl erhalten. o<sub>2</sub>- und m<sub>2</sub>-Dinitrodiphenyl gewinnt man vom Benzidin (B. 20, 1028) ausgehend. o- und p-Nitrodiphenyl, Schmp. 37°, Sdep. 320°, und Schmp. 113°, Sdep. 340°.

o<sub>2</sub>-, m<sub>2</sub>-, p<sub>2</sub>- und o,p-Dinitrodiphenyl schmelzen bei 124°, 197°, 233° und 93°. p-Brom-p-nitrodiphenyl, Schmp. 173° (A. 174, 218).

Amidodiphenyle und Amidoditolyle kann man durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen bereiten. Von hervorragender technischer Bedeutung ist die Bildung von p<sub>2</sub>-Diamidodiphenyl durch Umlagerung des mit ihm isomeren Hydrazobenzols (S. 103), da das p<sub>2</sub>-Diamidodiphenyl oder Benzidin ein Ausgangsmaterial zur Herstellung substantiver Baumwollfarbstoffe ist, also von Farbstoffen, die sich mit der Baumwollfaser unmittelbar ohne Hülfe von Beizen verbinden.

o-Amidodiphenyl, Schmp. 45°, entsteht auch aus o-Phenylbenzoesäureamid mit Brom und Aetznatron (A. 279, 266; B. 25, 1974). Es giebt beim Leiten über erhitzten Kalk: Carbazol. p-Amidodiphenyl, Xenylamin, Schmp. 51°, Sdep. 322° (A. 260, 233).

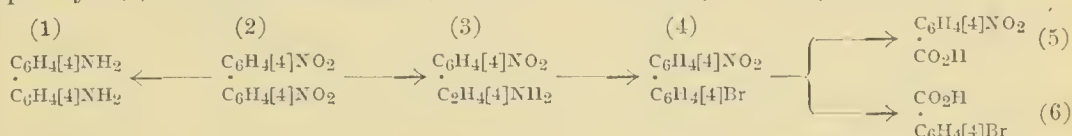
o<sub>2</sub>-Diamidodiphenyl, Schmp. 81°, und m<sub>2</sub>-Diamidodiphenyl wurden durch Reduction von o<sub>2</sub>- und m<sub>2</sub>-Dinitrodiphenyl erhalten. Erhitzt man o<sub>2</sub>-Diamidodiphenyl mit conc. Schwefelsäure, so geht es in Carbazol über. Sein Tetrazochlorid liefert mit Kaliumsulfhydrat: Carbazol, beim Erwärmen der wässrigen Lösung: Diphenylenoxyd (B. 26, 1703).

Benzidin, p<sub>2</sub>-Diamidodiphenyl, Schmp. 122° (1845 Zinin), entsteht durch Reduction von p<sub>2</sub>-Dinitro- und p<sub>2</sub>-Nitroamidodiphenyl. Technisch gewinnt man es durch Reduction von Azobenzol in saurer Lösung, wobei das zunächst gebildete Hydrazobenzol in Benzidin

und in Diphenylin oder o,p-Diamidodiphenyl übergeht, eine merkwürdige Reaction, die schon bei dem Hydrazobenzol (S. 103) erörtert wurde (A. 207, 330).

Mit Hülfe des in Wasser fast unlöslichen Sulfates lässt sich das Benzidin von Diphenylin trennen. Beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure und Salpetersäure treten eine oder zwei NO<sub>2</sub> Gruppen in m-Stellung zu den Amidogruppen des Benzidins. Es entsteht o-Nitro-p<sub>2</sub>-diamidobiphenyl und o<sub>2</sub>-Dinitro-p<sub>2</sub>-diamidodiphenyl (B. 23, 794). Nitriert man Diacetbenzidin, so entsteht m<sub>2</sub>-Dinitro-p<sub>2</sub>-diacetamidodiphenyl. Aus beiden Nitroverbindungen werden durch Beseitigung der Amidogruppen o<sub>2</sub>- und m<sub>2</sub>-Dinitrodiphenyl (s. o.) erhalten.

Constitution. Die p-Stellung beider Amidogruppen des Benzidins (1) folgt aus der Oxydation des p<sub>2</sub>-Bromnitrodiphenyl zu p-Brom- und p-Nitrobenzoësäure (5, 6), denn das Benzidin (1) entsteht aus dem p<sub>2</sub>-Dinitrodiphenyl (2), das sich in p<sub>2</sub>-Amidonitrodiphenyl (3) und p<sub>2</sub>-Bromnitrodiphenyl (4) umwandeln lässt (Gustav Schultz, A. 174, 227):



Die Constitution des Benzidins bildet die Grundlage für einen der Beweise für die Constitution der Diphensäure (S. 336), also auch des mit dem Anthracen isomeren Phenanthrens.

Benzidinsulfat, silberglänzende, kleine Schuppen; Darstellung s. B. 26, R. 321. Es geht mit conc. SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> erhitzt in Benzidinsulfon (s. d.) über (B. 22, 2467). Diacetbenzidin, Schmp. 317°. Thionylbenzidin (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.NSO)<sub>2</sub> (B. 24, 753).

o,p-Diamidodiphenyl, *Diphenylin*, Schmp. 45°, Sdep. 362°. Bildung s. Benzidin (A. 207, 348; B. 22, 3011). o,p<sub>2</sub>-Triamidodiphenyl, m-Amido-benzidin (B. 23, 797). o<sub>2</sub>p<sub>2</sub>-Tetraamidodiphenyl, m<sub>2</sub>-Diamidobenzidin, Schmp. 165°, entsteht aus o<sub>2</sub>-Dinitro-p<sub>2</sub>-diamidodiphenyl (s. Benzidin) und geht durch Abspaltung von NH<sub>3</sub> in p<sub>2</sub>-Diamidocarbazol über.

Di-p-phenylendiamin (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[2,5]C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[2,5](NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Schmp. 168°, geht mit Salzsäure auf 180° erhitzt in 5<sub>2</sub>-Diamidocarbazol über (B. 25, 131).

p<sub>2</sub>-Nitroamidodiphenyl, Schmp. 198°, aus p<sub>2</sub>-Dinitrodiphenyl.

o-Nitro-p<sub>2</sub>-diamidodiphenyl, m-Nitrobenzidin, Schmp. 143° (B. 23, 796), s. Benzidin.

o<sub>2</sub>-Dinitro-p<sub>2</sub>-diamidodiphenyl, m-Dinitrobenzidin, Schmp. 214° (B. 23, 795). 3<sub>2</sub>-Dinitro-4<sub>2</sub>-diacetamidodiphenyl schmilzt oberhalb 300° und giebt mit Kalilauge: 3<sub>2</sub>-Dinitro-4<sub>2</sub>-diamidodiphenyl, o-Dinitrobenzidin, Schmp. 220° (B. 5, 237; 20, 1024). 5<sub>2</sub>-Dinitro-2<sub>2</sub>-diamidodiphenyl (B. 25, 128).

Amidoverbindungen von Methyl-diphenylen. p<sub>2</sub>-Diamidophenyl-m-tolyl, o-Methylbenzidin NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)NH<sub>2</sub>, Schmp. 90°, wurde von Nitrobenzol und o-Nitrotoluol ausgehend erhalten (B. 23, 3222).

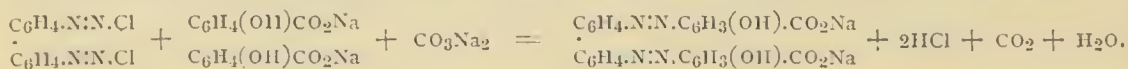
o-Tolidin, p<sub>2</sub>-Diamido-m<sub>2</sub>-dimethyldiphenyl, Schmp. 128° (B. 20, 2017; 23, 3252), aus o-Hydrazotoluol (S. 103).

m-Tolidin, p<sub>2</sub>-Diamido-o<sub>2</sub>-dimethyldiphenyl, Schmp. 109°, aus m-Hydrazotoluol (S. 103), daneben entsteht das isomere Ditolylin (B. 23, 3252).

Während o- und m-Hydrazotoluol die *Benzidinumlagerung* mit Säuren erleiden, findet unter diesen Bedingungen bei p-Hydrazotoluol die *Semidinumlagerung* statt (S. 104).



**Benzidimazofarbstoffe.** Das Benzidin liefert Azofarbstoffe, Umsetzungsproducte des Diazochlorides aus Benzidin mit Amidosulfosäuren, Phenolcarbonsäuren und Phenolsulfosäuren, die sich mit der Baumwollfaser unmittelbar verbinden (Griess, B. **22**, 2469). Man stellt die betreffenden Farbstoffe in Form ihrer Natriumsalze dar, indem man die wässrige Lösung des Tetrazochlorides in die wässrige Lösung von 2 Mol. des Natriumsalzes des anderen Paarlings einfließen lässt und die freiwerdende Salzsäure mit Natriumcarbonat, Natriumacetat oder Ammoniak neutralisirt:



Man kann auch schrittweise die Natriumsalze zweier verschiedener Paarlinge mit dem Tetrazochlorid in Reaction bringen und so gemischte Tetrazofarbstoffe bereiten (B. **19**, 1697, 1755; **20**, R. 273; **21**, R. 71).

Als Vertreter der Benzidinfarbstoffe seien erwähnt:

**Chrysamin, Flavophenin**  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{.N:N.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CO}_2\text{Na} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{.N:N.C}_6\text{H}_3(\text{OH}).\text{CO}_2\text{Na} \end{array}$ , aus Biphenyltetrazochlorid und salicylsaurem Natrium (Gleichung s. o.) (B. **22**, 2459).

**Congogelb**  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{.N:N.C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2).\text{SO}_3\text{Na} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{.N:N.C}_6\text{H}_4.\text{OH} \end{array}$ , aus Biphenyltetrazochlorid und Phenol und Sulfanilsäure. Beides gelbe Baumwollfarbstoffe.

Der erste in den Handel gebrachte rothe Farbstoff ist das „Congo“, der aus Biphenyltetrazochlorid und naphtionsaurem Natrium entsteht und später bei den Naphthalimazofarbstoffen aufgeführt wird. Besonders werthvoll erwiesen sich die  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren für die Bereitung substantiver Baumwollfarben.

Aehnliche substantive Farbstoffe, wie Benzidin, geben nicht nur p<sub>2</sub>-Amidomethyldiphenyl, o-Methylbenzidin, o- und m-Tolidin, sondern auch p<sub>2</sub>-Diamidostilben (B. **21**, R. 383), Dianisidin (S. 335), Thio-p-toluidin (S. 146), Thiobenzidin, Thiotolidin (B. **20**, R. 272).

Von den substituirtten Benzidinen: Nitro- und Sulfobenzidinen, Tolidinen gilt als Regel, dass die in der Metastellung zur Amidgruppe substituirten: *inactive oder nur sehr geschwächte substantive* Azofarbstoffe geben; eine Ausnahme bilden Diamidodiphenylenoxyd (B. **23**, R. 442), Benzidinsulfon (s. d.) und Diamidocarbazol (s. d.), welche eine dritte ringförmige Kette enthalten (B. **23**, 3252, 3268; **24**, 1958).

Bemerkenswerth ist, dass das Benzidinchlorhydrat selbst sich mit der Baumwolle verbindet, die Baumwolle beizt. Man ist demnach in der Lage, die Benzidinfarbstoffe auf der Faser zu erzeugen (B. **19**, 2014).

Die halbseitige Diazotirung des Benzidins wird durch Einwirkung eines p-Tetrazodiphenylsalzes auf die wässrige Lösung eines Benzidinsalzes erreicht (B. **27**, 2627).

p-Hydrazinobiphenyl  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.C}_6\text{H}_4[4]\text{NH.NH}_2$  (B. **27**, 3105).

**Biphenylsulfosäuren.** Beim Erwärmen von Biphenyl mit Schwefelsäure entsteht zunächst Biphenyl-p-sulfosäure, Chlorid, Schmp. 115°, Amid, Schmp. 229°, dann Biphenyl-p<sub>2</sub>-disulfosäure, Schmp. 72°, Chlorid, Schmp. 203° (B. **13**, 288). Erhitzt man das biphenyl-p-sulfosaure Kalium, so verwandelt es sich in Biphenyl und biphenyl-p<sub>2</sub>-disulfosaures Kalium. Biphenyl-o<sub>2</sub>-disulfosäure entsteht aus Benzidin-o<sub>2</sub>-disulfosäure (A. **261**, 310).

Benzidinsulfosäuren: 4<sub>2</sub>-Diamido-biphenyl-2<sub>2</sub>-disulfosäure entsteht aus m-Hydrazobenzolsulfosäure (A. **261**, 310; **268**, 130), giebt beim Schmelzen mit Kali: 4<sub>2</sub>-Diamidodiphenylenoxyd.

4<sub>2</sub>-Diamido-biphenyl-3<sub>2</sub>-disulfosäure entsteht durch Erhitzen von Benzidin mit gewöhnlicher Schwefelsäure auf 210° (B. 22, 2466).

o-Tolidindisulfosäure, 4<sub>2</sub>-Diamido-5<sub>2</sub>-dimethylbiphenyl-2<sub>2</sub>-disulfosäure (A. 270, 359).

4<sub>2</sub>-Dihydrazino-biphenyl-2<sub>2</sub>-disulfosäure ( $C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{N}_2\text{H}_3 \\ \text{SO}_3\text{H} \end{smallmatrix} \bigg\rangle_2$  s. A. 261, 323).

Oxybiphenyle entstehen nach ähnlichen Methoden aus Biphenyl-derivaten, wie die Phenole selbst aus Benzolderivaten, aber auch durch Oxydation von einkernigen Phenolen, beim Schmelzen mit Kalihydrat (B. 27, 2107).

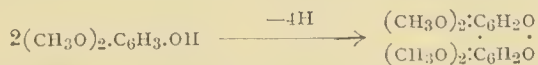
Monoxybiphenyle. p-Oxybiphenyl  $C_6H_5.C_6H_4[4]OH$ , Schmp. 165°, Sdep. 306°, entsteht aus Diazobenzolchlorid und Phenol (B. 23, 3708).

Dioxybiphenyle. o<sub>2</sub>-Dioxybiphenyl, o<sub>2</sub>-Biphenol, Schmp. 98°, entsteht aus Fluoren (s. d.) mit Kali bei 400° und aus Biphenyl-o<sub>2</sub>-disulfosäure (A. 261, 332). m-Biphenol, Schmp. 123,5°, aus o-Dianisidin und aus m<sub>2</sub>-Diamidobiphenyl (B. 27, 2107). p<sub>2</sub>-Biphenol, Schmp. 272°, aus Benzidin, Biphenyl-p<sub>2</sub>-disulfosäure und aus Phenol mit  $MnO_4K$  (B. 25, R. 335). o,p-Biphenol, Schmp. 160°, aus Diphenylin.

Tetraoxybiphenyle. Bibrenzcatëchin  $(HO)_2.C_6H_3.C_6H_3(OH)_2$ , Schmp. 84°, Biresorcin, Schmp. 310°, Bihydrochinon, Schmp. 237°, entstehen aus den drei Dioxybenzolen beim Schmelzen mit Natron (B. 11, 1336; 12, 503; 18, R. 23).

Hexaoxybiphenyle. Ein Derivat eines Hexaoxybiphenyls ist das Hydrocoerulignon, zu dem sich das Coerulignon oder Cedrret wie Chinon zu Hydrochinon verhält.

Coerulignon  $O_2:C_{12}H_6(OCH_3)_4$  scheidet sich bei der fabrikmässigen Reinigung von rohem Holzeisig mittelst chromsaurem Kali als violettes Pulver aus. Es entsteht ferner aus dem im Buchholztheer enthaltenen Dimethylpyrogallol (S. 153) durch Oxydation mit Kaliumchromat oder Eisenchlorid:



Das Coerulignon ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich; aus der Lösung in Phenol wird es durch Alkohol oder Aether in stahlblauen feinen Nadeln gefällt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schön blauer Farbe; durch viel Wasser wird die Lösung anfangs roth gefärbt. Durch Reductionsmittel, Zinn und Salzsäure geht das Coerulignon in farbloses Hydrocoerulignon über, welches durch Oxydation wieder Coerulignon bildet. Es ist daher das Coerulignon ein Chinonkörper und kann als Zweikernchinon bezeichnet werden.

Das Hydrocoerulignon  $C_{16}H_{18}O_6$  schmilzt bei 190° und destillirt fast unzersetzt. Mit conc. Salzsäure erhitzt, zerfällt es in Methylchlorid und Hexaoxydiphenyl  $C_{12}H_{10}O_6$  (B. 11, 797).

Amidooxybiphenyle entstehen aus Oxybiphenylen (B. 22, 335) und aus Alkyläthern von Oxyazoverbindungen mit freien p-Stellungen (B. 23, 3256). Für die Theerfarbentechnik ist das o-Dianisidin oder 4<sub>2</sub>-Diamido-3<sub>2</sub>-dimethoxybiphenyl und das Aethoxybenzidin aus o-Nitroanisol werthvoll, welche mit Amidonaphtalinsulfosäure, Naphtolsulfosäure und Amidonaphtolsulfosäuren violette, blaue und schwarze substantive Baumwollfarben liefern: Azoviolett, Benzazurin, Diaminschwarz u. a. m. (B. 22, R. 372; 24, R. 55, 56 u. a. m.).



**Carbonsäuren des Diphenyls** entstehen aus Diphenylabkömmlingen nach ähnlichen Reactionen, wie die Benzolcarbonsäuren aus Benzolderivaten. Sie beanspruchen eine ähnliche Bedeutung für die Ermittlung der Constitution von Diphenylverbindungen wie die Benzolcarbonsäuren für die Benzolderivate.

**Diphenylmonocarbonsäuren.** Die drei denkbaren sind bekannt:

**o-Phenylbenzoësäure**  $C_6H_5 \cdot C_6H_4[2]CO_2H$ , Schmp.  $111^\circ$ , entsteht durch Schmelzen von Diphenylenketon mit Kalihydrat (A. 166, 374). Bei der Destillation von Natriumsalicylat mit Triphenylphosphat (J. pr. Ch. [2] 28, 305), aus o-Amido- und aus o-Methyldiphenyl. Behandelt man die Säure mit  $PCl_5$ , oder erhitzt man sie mit Schwefelsäure auf  $100^\circ$ , oder mit Kalk auf höhere Temperaturen, so geht sie in Diphenylenketon über (A. 266, 142; 279, 259). **m-Phenylbenzoësäure**, Schmp.  $160^\circ$ , entsteht durch Oxydation von m-Methylbiphenyl, von Isodiphenylbenzol (s. d.) und durch Reduction von Brom-m-phenylbenzoësäure (B. 27, 3390).

**p-Phenylbenzoësäure**, Schmp.  $218^\circ$ , wird aus p-Methylbiphenyl, aus p-Diphenylbenzol, aus biphenylsulfosaurem Natrium (A. 282, 143), aus p-Amidodiphenyl und beim Schmelzen von Benzoësäure mit Kali erhalten. Durch Reduction geht sie in die bei  $202^\circ$  schmelzende p-Phenylhexahydrobenzoësäure  $C_6H_5 \cdot C_6H_{10}[4]CO_2H$  über, die sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $100^\circ$  in die bei  $113^\circ$  schmelzende Phenylisohexahydrobenzoësäure umlagert (A. 282, 139).

**Oxybiphenylcarbonsäuren.** Die im Nachfolgenden aufgeführten Säuren sind sämmtlich Abkömmlinge der o-Phenylbenzoësäure.

**6-Phenylsalicylsäure**  $C_6H_5[6]C_6H_3[2](OH)CO_2H$ , Schmp.  $159^\circ$ , entsteht beim Schmelzen von 3-Oxydiphenylenketon und Kalihydrat (B. 28, 112).

**2-Phenyl-m-oxybenzoësäure**  $C_6H_5[2]C_6H_3[3](OH)CO_2H$ , Schmp.  $154^\circ$ , wird neben [Biphenylmethyloid] als Hauptproduct beim Schmelzen von 6-Oxydiphenylenketon mit Kalihydrat erhalten (A. 284, 307).

**o-Oxyphenyl-o-benzoësäure** ist nur in Form ihres Lactons, des [Biphenylméthylolids]  $\begin{smallmatrix} C_6H_4[2]CO \\ C_6H_4[2]O \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $92,5^\circ$ , bekannt, das sich als Nebenproduct beim Schmelzen von 6-Oxydiphenylenketon oder o-Oxyfluorenon mit Kalihydrat, in kleiner Menge durch Einwirkung von  $POCl_3$  auf salicylsaures Natrium und durch Einwirkung von Phenol auf das Sulfat der o-Diazobenzoësäure bildet (A. 284, 316). Es entspricht in seiner Zusammensetzung dem Phenanthridon  $\begin{smallmatrix} C_6H_4[2]CO \\ C_6H_4[2]NH \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $293^\circ$  (s. d.), aus Diphenaminsäure (A. 276, 245) mit Brom und Alkalilauge.

**p-Oxyphenyl-o-benzoësäure**  $HO[4]C_6H_4[1]C_6H_4[2]CO_2H$ , Schmp.  $206^\circ$ , entsteht neben [Biphenylmethyloid] und Phenyläthersalicylsäure durch Einwirkung von Phenol auf das Sulfat der o-Diazobenzoësäure (A. 286, 323).

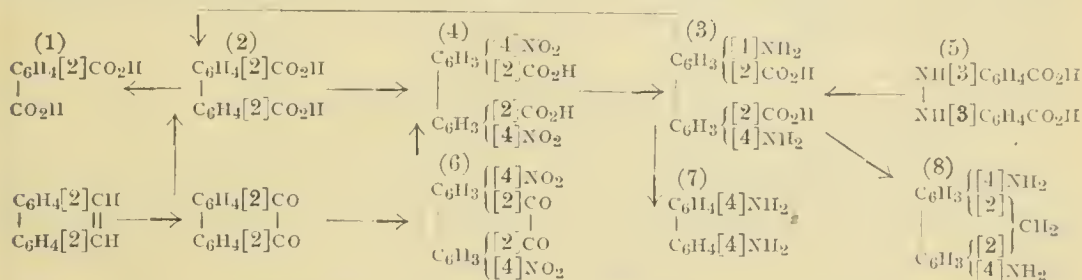
**Biphenyldicarbonsäuren** enthalten entweder die  $2CO_2H$  mit demselben oder mit verschiedenen Benzolresten verbunden. Die wichtigste Biphenyldicarbonsäure ist die *Diphenensäure*.

**[5]-Phenylisophtalsäure**  $C_6H_5[5]C_6H_3[1,3](CO_2H)_2$  schmilzt oberhalb  $310^\circ$ , entsteht durch Kochen von Benzaldehyd und Brenztraubensäure mit Barytwasser (B. 24, 1750).

**Diphenensäure**, o<sub>2</sub>-Biphenyldicarbonsäure  $CO_2H[2]C_6H_4 \cdot C_6H_4[2]CO_2H$ , Schmp.  $229^\circ$ . Sie entsteht durch Oxydation von Phenanthrenchinon mit Chromsäuremischung oder durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Aus ihrer Constitution folgt die Constitution des Phenanthrens. Die Constitution



der Diphensäure (2) folgt aus ihrer Oxydation zu o-Phitalsäure (1) (Anschtütz und Japp, B. **11**, 211) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  und ihrer Bildung durch Entamidierung der p<sub>2</sub>-Diamido-diphenyl-o<sub>2</sub>-dicarbonsäure (3), die aus p<sub>2</sub>-Dinitrodiphensäure (4) einerseits und durch Umlagerung von m-Hydrazobenzoësäure (5) andererseits entsteht (G. Schultz, A. **204**, 95):



In den Kreis dieser Reactionen gehört noch die Bildung der p<sub>2</sub>-Dinitrodiphensäure durch Oxydation von p<sub>2</sub>-Dinitrophenanthrenchinon (6) und die Umwandlung von Diamidodiphensäure in Benzidin (7), dessen Constitution früher entwickelt wurde (S. 333), und in p<sub>2</sub>-Diamidofluoren (8).

Behandelt man Diphensäure mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , so geht sie in die Diphenylenketoncarbonsäure (S. 416) über. Mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid erwärmt liefert sie Diphensäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO} > \text{O}$ , Schmp. 213° (A. **226**, 1), eine merkwürdige Verbindung, insofern es als Adipinsäureanhydrid aufgefasst werden kann und einen siebengliedrigen Ring enthält. Diphensäurechlorid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{COCl}$ , Schmp. 93°, geht mit Zink und Salzsäure in ätherischer Lösung reducirt in Hydrophenanthrenchinon  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OH})$  über (S. 412) (A. **247**, 268). Diphenaminsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$ , Schmp. 193°, geht mit Hypobromit oder Hypochlorit in alkalischer Lösung in Phenanthridon (s. d.) über (A. **276**, 248). Diphenimid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO} > \text{NH}$ , Schmp. 219° (A. **247**, 271).

p<sub>2</sub>-Dinitrodiphensäure  $\text{NO}_2[4]\text{C}_6\text{H}_3[2]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 253°, Bildungs. Diphensäure.

p<sub>2</sub>-Diamidodiphensäure, über Bildung und Zersetzung der Säure s. Diphensäure.

Isodiphensäure (o,m')  $\text{CO}_2\text{H}[3]\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 216°, entsteht aus Diphenylenketoncarbonsäure (S. 416) beim Schmelzen mit Kali.

o,p'-Biphenyldicarbonsäure  $\text{CO}_2\text{H}[4]\text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 251°, aus Diphenylin (S. 333) (B. **22**, 3019).

p<sub>2</sub>-Biphenyldicarbonsäure zersetzt sich bei hoher Temperatur. Sie entsteht aus Diphenyl-p<sub>2</sub>-dicyanid und durch Oxydation von p<sub>2</sub>-Ditolyl.

p<sub>2</sub>-Diamidobiphenyl-m<sub>2</sub>-dicarbonsäure, aus o-Nitrobenzoësäure, wie die p<sub>2</sub>-Diamidodiphensäure aus m-Nitrobenzoësäure (B. **25**, 2797).

m<sub>2</sub>-Dimethyl-biphenyl-p<sub>2</sub>-dicarbonsäure schmilzt oberhalb 300°, entsteht aus o-Tolidin (S. 333) und geht durch Oxydation in Diphtalsäure, Biphenyl-m<sub>2</sub>p<sub>2</sub>-dicarbonsäure  $(\text{CO}_2\text{H})_2[3,4]\text{C}_6\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_3[3,4](\text{CO}_2\text{H})_2$  über (B. **26**, 2486).

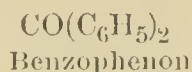
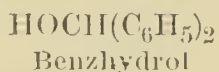
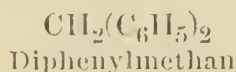
Diphenylbenzole, Diphenylphenylene  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  sind zwei bekannt: m-Diphenylbenzol, Schmp. 85°, Sdep. 363°, und p-Diphenylbenzol, Schmp. 205°, Sdep. 383°, entstehen nebeneinander beim Leiten von Benzol durch eine glühende Röhre (B. **27**, 3385) und bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Diphenyl und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (B. **26**, 1998). Die p-Verbin-

ung bildet sich auch durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol und Brombenzol (A. **164**, 168).

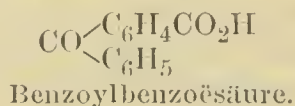
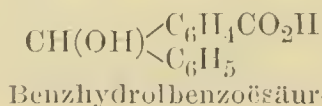
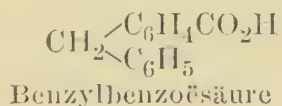
**Triphenylbenzole**  $C_6H_3(C_6H_5)_3$ . Das symmetrische oder [1,3,5]-Triphenylbenzol, Schmp.  $169^0$ , entsteht aus Acetophenon (S. 178) beim Erhitzen mit  $P_2O_5$  oder beim Einleiten von Salzsäure, wie Mesitylen aus Aceton (I, 211) (B. **23**, 2533). [1,2,3](?)-Triphenylbenzol, Schmp.  $157^0$  (B. **26**, 69).

## II. Benzylbenzolgruppe.

Der einfachste Kohlenwasserstoff dieser Gruppe ist das Benzylbenzol oder Diphenylmethan, von dem sich Alkyldiphenylmethane und in den Benzolresten durch die  $NO_2$ ,  $NH_2$  oder  $OH$  Gruppen substituirte Verbindungen ableiten. Denkt man sich ein Wasserstoffatom der  $CH_2$  Gruppe durch  $OH$  ersetzt, so hat man die Formel des Benzhydrols oder Diphenylcarbinols, das bei der Oxydation in Benzophenon oder Diphenylketon übergeht. An die Kohlenwasserstoffe, secundären Alkohole und Ketone, deren einfachste Vertreter:



sind, schliessen sich die entsprechenden Carbonsäuren, z. B.:



### 1. Kohlenwasserstoffe (Diphenylmethane).

Bildungsweisen. 1) Aus Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub (Zincke, A. **159**, 374), oder Aluminiumchlorid (Friedel und Crafts). 2) Aus Formaldehyd, Methylal (I, 199) oder Methylendiaceetat (I, 199) mit Benzol und Schwefelsäure (Baeyer, B. **6**, 963). Beide Reactionen sind einer weitgehenden Verallgemeinerung fähig. So hat man mit Hilfe der zweiten Reaction durch Ersatz von Formaldehyd durch andere Aldehyde zahlreiche Kohlenwasserstoffe erhalten, in denen zwei Benzolreste an demselben Kohlenstoffatom stehen (s. as-Diphenyläthan S. 366).

Beide Reactionen führen unter Ersatz des Benzols durch Phenoläther oder Dialkylaniline zu  $RO$ - und  $R_2N$ -Substitutionsproducten.

3) Auch aromatische Alkohole lassen sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen auf dieselbe Weise wie Aldehyde condensiren unter Bildung von Benzylbenzolen, z. B. Benzylalkohol mit Benzol zu Diphenylmethan (B. **6**, 963). 4) Durch Reduction aus den Ketonen, in welche die Benzylbenzole durch Oxydation übergehen.

**Diphenylmethan**, *Benzylbenzol*  $CH_2(C_6H_5)_2$ , Schmp.  $26^0$ , Sdep.  $261^0$ , entsteht 1) aus Benzylchlorid und Benzol a) mit Zinkstaub oder b) Aluminiumchlorid, 2) aus Methylenchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid, 3) Methylal, oder 4) Benzylalkohol, Benzol und



Schwefelsäure, 5) durch Reduction von Benzophenon mit Zinkstaub, oder Zink und Schwefelsäure, oder Jodwasserstoff und Phosphor, 6) aus Diphenylessigsäure (S. 367) durch Destillation mit Natronkalk (A. 155, 86).

Das Diphenylmethan riecht nach Orangen. Durch eine glühende Röhre geleitet geht es in Diphenylenmethan oder Fluoren (S. 414) über, Chromsäure oxydirt es zu Benzophenon (S. 341). Mit conc. Salpetersäure giebt es  $p_2$ ,  $o,p$ -Dinitro- und Tetranitrodiphenylmethan (A. 283, 154).

Benzyltolnole, *Phenyltolylmethane*  $C_6H_5.CH_2.C_6H_4.CH_3$ . Bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Tolnol entsteht neben Anthracen (S. 417) ein nicht trennbares Gemenge von  $o$ - und  $p$ -Benzyltolnol. Das reine  $p$ -Benzyltolnol, Sdep.  $285^0$ , wird durch Erhitzen von  $p$ -Phenyltolylketon mit Zinkstaub erhalten.

Benzyl- $p$ -xylol, Sdep.  $294^0$ . Benzylmesitylen, Schmp.  $36^0$ , Sdep.  $301^0$ , Benzyltolnole, Schmp.  $60^0$ , Sdep.  $310^0$  und Schmp.  $145^0$ , Sdep.  $326^0$ . Benzylpentaethylbenzol, Schmp.  $88^0$  (B. 26, R. 58).  $p_2$ -Ditolylmethan, Schmp.  $22^0$ , Sdep.  $286^0$ . Dimesitylmethan, Schmp.  $139^0$ . Die unsymmetrischen Kohlenwasserstoffe wurden nach den Methoden 1 und 4, die symmetrischen nach Methode 1 erhalten.

Nitrodiphenylmethane (A. 283, 157).  $o$ -Nitrobenzylbenzol, flüssig, aus  $o$ -Nitrobenzylchlorid, Benzol und  $Al_2Cl_6$  (B. 18, 2402).  $m$ -Nitrobenzylbenzol, flüssig, und  $p$ -Nitrobenzylbenzol, Schmp.  $31^0$ , entstehen aus den Nitrobenzylalkoholen, Benzol und Schwefelsäure (B. 16, 2716).

$m_2$ -Dinitrodiphenylmethan, Schmp.  $174^0$ , aus  $m$ -Nitrobenzylalkohol mit Nitrobenzol, oder Formaldehyd mit Nitrobenzol und conc. Schwefelsäure (B. 27, 2293, 2321).  $m,p$ -Dinitrodiphenylmethan,  $p$ -Nitrobenzyl- $m$ -nitrobenzol, Schmp.  $103^0$ .  $p_2$ -Dinitrodiphenylmethan, Schmp.  $183^0$ , aus Diphenylmethan neben  $o,p$ -Dinitrodiphenylmethan, Schmp.  $118^0$  (B. 27, 2110; A. 194, 363). Tetranitrodiphenylmethan, Schmp.  $172^0$ , bildet mit Alkalien dunkelblau gefärbte Salze (B. 21, 2475).

Amidodiphenylmethane.  $o$ -Amidodiphenylmethan flüssig, geht beim Leiten seiner Dämpfe über glühendes Bleioxyd in Acridin (s. d.), beim Behandeln mit salpetriger Säure in Fluoren (S. 414) über (B. 27, 2786).  $m$ - und  $p$ -Amidodiphenylmethan schmelzen bei  $46^0$  und  $34^0$  (B. 16, 2718).

$p_2$ -Diamidodiphenylmethan, Schmp.  $85^0$ , entsteht auch durch eine intramolekulare Atomverschiebung, die an die Benzidinumlagerung erinnert, aus Methylen-diphenylimid (S. 64) bei Anwesenheit von Salzsäure oder Anilinchlorhydrat. Es geht durch Erhitzen mit Anilin oder  $o$ -Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels glatt in Pararosanilin oder Rosanilin über (B. 25, 303). Tetramethyl- $p_2$ -diamidodiphenylmethan, Schmp.  $90^0$ , entsteht beim Erhitzen von Dimethylanilin mit Methyljodid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, ferner durch Einwirkung von Methylal oder von  $CS_2$  und Zink auf Dimethylanilin. In der an basische Radicale gebundenen  $CH_2$  Gruppe ist der Wasserstoff leicht durch Schwefel ersetzbar, s.  $p_2$ -Tetramethyldiamidothiobenzophenon (S. 344). Isomere Diamidodiphenylmethane s. A. 283, 149.

Oxybenzylbenzole.  $p$ -Benzylphenol, Schmp.  $84^0$ , Sdep.  $325^0$  (im  $CO_2$ -Strom), entsteht 1) aus Benzylchlorid, Phenol und Zink, 2) aus Benzylalkohol, Phenol und a) conc. Schwefelsäure oder b) Chlorzink, 3) aus  $p$ -Amidodiphenylmethan.

$o_2$ -Dioxydiphenylmethan ist nur in Form seines Anhydrids, des Xanthen (s. d.), bekannt.  $p_2$ -Dioxydiphenylmethan, Schmp.  $158^0$ , entsteht aus



Diphenylmethandisulfosäure beim Schmelzen mit Kali (A. 194, 318). Sein Dimethyläther, Schmp. 52<sup>0</sup>, wird durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf eine Lösung von Anisol und Methylal in Eisessig bereitet (B. 7, 1200). Methylendibrenzcatechin  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2$  schmilzt bei 220<sup>0</sup> unter Zersetzung, entsteht beim Kochen von Brenzcatechin und Formaldehydlösung mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure (B. 26, 254).

## 2. Alkohole (Benzhydrole).

**Diphenylcarbinol, Benzhydrol**  $\text{HO}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp. 68<sup>0</sup>, siedet bei 298<sup>0</sup> unter theilweiser Zersetzung in Wasser und Benzhydroläther  $\text{O}[\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ , Schmp. 199<sup>0</sup>. Das Benzhydrol entsteht aus Diphenylbrommethan beim Erhitzen mit Wasser auf 150<sup>0</sup>, leichter aus Benzophenon mit Natriumamalgam, oder durch Erhitzen mit alkoholischem Kali und Zinkstaub neben Benzpinakon (A. 184, 174). Durch Oxydation geht es in Benzophenon über. Phenyl-p-tolylcarbinol, Schmp. 52<sup>0</sup> (A. 194, 265).

**Diphenylcarbinolchlorid, Diphenylchlormethan**, Schmp. 14<sup>0</sup>, aus Benzhydrol und  $\text{HCl}$ , zerfällt beim Erhitzen in  $\text{HCl}$  und Tetraphenyläthylen (S. 376) (B. 7, 1128). **Diphenylbrommethan**, Schmp. 45<sup>0</sup>, aus Diphenylmethan und Brom.

**Benzhydrilamin**  $\text{NH}_2\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Sdep. 288<sup>0</sup>, aus Diphenylbrommethan und aus Benzophenonoxim (B. 19, 3233). Nach der letzteren Bildungsweise wurden *homologe Alkylbenzhydrilamine* bereitet (B. 24, 2797). Formyl-derivat, Schmp. 132<sup>0</sup>, aus Benzophenon und Ammoniumformiat bei 200<sup>0</sup> bis 250<sup>0</sup> (B. 19, 2129). Thionylverbindung, Sdep. 88<sup>0</sup> (35 mm) (B. 26, 2169). **Dibenzhydrilamin**, Schmp. 136<sup>0</sup>.

$\beta$ -Benzhydrilhydroxylamin, [*Diphenylaminolmethan*]  $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp. 78<sup>0</sup>, entsteht durch Kochen einer Lösung von Diphenylbrommethan und Acetoxim mit Eisessig und Wasser (A. 278, 364).

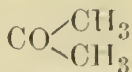
Durch *Aldolcondensation* von Benzaldehyd oder p-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin mit Salzsäure (durch  $\text{ZnCl}_2$  oder Oxalsäure bilden sich Triphenylmethanderivate) entstehen: p-Dimethylamidobenzhydrol  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Schmp. 69<sup>0</sup>, und p-Dimethylamido-p-nitrobenzhydrol, Schmp. 96<sup>0</sup> (B. 21, 3292). Letztere Verbindung geht durch Reduction in p-Dimethylamido-p-amidodiphenylmethan, Schmp. 165<sup>0</sup>, über. p-Tetramethyldiamidobenzhydrol, Schmp. 96<sup>0</sup>, ist durch Reduction von p<sub>2</sub>-Tetramethyldiamidobenzophenon erhalten worden (B. 22, 1879), kocht man das erstere mit verdünnten Mineralsäuren, bis die Blaufärbung verschwunden ist, so spaltet es sich in Dimethylanilin und Dimethylamidobenzaldehyd (B. 27, 3316). In festem Zustand ist das p<sub>2</sub>-Tetramethyldiamidobenzhydrol weiss, in Lösung blau (B. 20, 1733 Anm.).

## 3. Ketone (Benzophenone):

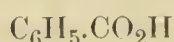
Die Ketone der Benzylbenzolgruppe stehen zu den Benzoësäuren in demselben Verhältniss, wie die Acetone zu den Fettsäuren:



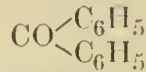
Essigsäure



Aceton



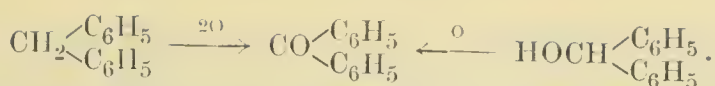
Benzoësäure



Benzophenon.

eine Analogie, die in verschiedenen Bildungsweisen zum Ausdruck kommt (I, 206).

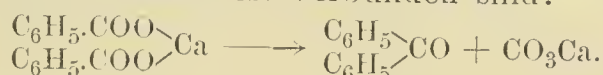
Bildungsweisen. 1) Durch Oxydation a) der Benzylbenzole und b) der Benzhydrole mit Chromsäure:



Enthält die  $\text{CH}_2$  Gruppe Alkyle oder Carboxyl, so werden diese Gruppen durch die Oxydation abgespalten unter Bildung der Ketone, enthalten die Benzolreste Alkylgruppen, so werden sie zu Carboxylgruppen oxydirt.

2) Aus den Ketonchloriden (s. Benzophenonchlorid S. 342) mit heissem Wasser.

Kernsynthesen. 3) Durch Destillation der Calciumsalze einkerniger aromatischer Monocarbonsäuren, deren  $\text{CO}_2\text{H}$  Gruppen unmittelbar mit dem Benzolrest verbunden sind:



4) Durch Condensation von Benzoësäure oder Benzoësäureanhydrid mit Benzol beim Erhitzen mit Phosphorpentoxyd.

5) Durch Einwirkung von Benzoylchlorid oder von Phosgen auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Im zweiten Fall entstehen zunächst Säurechloride, die dann in Ketone übergehen (B. 10, 1854):



6) Durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Säurechloride, wie Benzoylchlorid.

Verhalten. 1) Beim Erhitzen mit Zinkstaub oder Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor werden die Ketone in Kohlenwasserstoffe umgewandelt, aus Benzophenon entsteht Diphenylmethan. 2) Durch Natriumamalgam werden die Ketone in secundäre Alkohole und Pinakone verwandelt.

**Benzophenon, Diphenylketon**  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ist in zwei Modificationen bekannt, die labile, Schmp.  $26^\circ$ , entsteht durch Kochen der stabilen Modification, Schmp.  $48^\circ$ , in die sich die labile Modification allmählich von selbst, rasch unter merklicher Wärmeentwicklung beim Berühren mit einer Spur der stabilen Modification umwandelt (B. 26, R. 380). Das Benzophenon riecht aromatisch und siedet bei  $307^\circ$  (760 mm) und bei  $162^\circ$  (12 mm). Es entsteht nach den allgemeinen Bildungsweisen 1) aus Diphenylmethan, Diphenylaethan (S. 366), Benzhydrol, Diphenyllessigsäure (S. 367) u. a. durch Oxydation, 2) aus Benzophenonchlorid, 3) durch Destillation von benzoësaurem Calcium, 4) aus Benzoësäure und Benzol mit  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 5) aus Phosgen oder Benzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid und 6) aus Benzoylchlorid und Quecksilberdiphenyl. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Benzoësäure und Benzol, durch Reduction kann es in Diphenylmethan, Benzhydrol und Benzpinakon (S. 376) umgewandelt werden.



Homologe Benzophenone. *o*-Phenyltolylketon, Sdep. 315<sup>0</sup>, geht in der Hitze über Bleioxyd geleitet in Anthrachinon (s. d.), mit Zinkstaub erhitzt in Anthracen (S. 417) über (B. 6, 754). *m*-Phenyltolylketon, Sdep. 314<sup>0</sup>, *p*-Tolylphenylketon ist in zwei Modificationen bekannt. Labile Modification Schmp. 55<sup>0</sup>, hexagonal, stabile Modification Schmp. 59<sup>0</sup>, monoklin (A. 189, 84; B. 12, 2299). *p*-Ditolylketon, Schmp. 92<sup>0</sup>, Sdep. 333<sup>0</sup>. Benzoylxytol, Schmp. 36<sup>0</sup>, Sdep. 317<sup>0</sup> (B. 17, 2847). Benzoylmesitylen, Schmp. 35<sup>0</sup>, Sdep. 319<sup>0</sup> (J. pr. Ch. 35, 486) u. a. m. werden am bequemsten nach Methode 5) dargestellt.

Abkömmlinge des Benzophenons durch Ersatz des Sauerstoffs: Benzophenonchlorid, *Diphenyldichlormethan*  $\text{CCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Sdep. 193<sup>0</sup> (30 mm), entsteht aus Benzophenon mit  $\text{PCl}_5$ , mit Wasser erhitzt geht es in Benzophenon, mit Silber in Tetraphenyläthylen (S. 376) über. Benzophenonbromid  $\text{CBr}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , entsteht durch Eintröpfeln von Brom in Diphenylmethan bei 150<sup>0</sup>.

Thiobenzophenon  $\text{CS}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , rothbraunes Oel, entsteht aus Benzol mit Thiophosgen  $\text{CSCl}_2$  (I, 385) und Aluminiumchlorid. Das aus Benzophenonchlorid mit Schwefelkalium erhaltene, bei 146<sup>0</sup> schmelzende Thiobenzophenon scheint eine polymere Modification zu sein.

Diphenyldinitromethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{N}_2\text{O}_4)$ , Schmp. 78<sup>0</sup>, entsteht beim Versetzen einer Lösung von Benzophenonoxim in Eiteläther mit Stickstofftetroxyd. Durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wird es in Benzophenonoxim zurückverwandelt, daneben bildet sich Benzhydrylamin (B. 23, 3490).

Imidobenzophenon  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{NH}$ , farbloses Oel, das durch Einwirkung von trockenem  $\text{NH}_3$  auf die Lösung von Imidobenzophenonchlorhydrat in Chloroform gewonnen wird. Das Chlorhydrat entsteht durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Urethan auf 130<sup>0</sup>. Es wird von kaltem Wasser leicht in Benzophenon und Salmiak übergeführt.

Phenylimidobenzophenon, *Diphenylmethylenanilin*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}.\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 109<sup>0</sup>, aus Benzophenonchlorid und Anilin (A. 187, 199).

Benzophenonoxim  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{NOH}$ , Schmp. 140<sup>0</sup>, ist nur in einer Modification bekannt, während die unsymmetrischen Benzophenone wie Brombenzophenon und Phenyltolylketon je zwei Oxime bilden (B. 23, 2776). Es entsteht auch aus Thiobenzophenon mit Hydroxylamin.

Durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf 100<sup>0</sup>, mit Salzsäure, Eisessig u. a. m. erleidet das Benzophenonoxim die Umlagerung in Benzanilid (S. 190). Lässt man  $\text{PCl}_5$  auf Benzophenonoxim einwirken, so entsteht statt des erwarteten Chlorides  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{NCl}$  das damit isomere Benzanilidchlorid (S. 194) (B. 22, R. 591).

Benzophenonphenylhydrazon  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{N}.\text{NHC}_6\text{H}_5$ , Schmp. 137<sup>0</sup> (B. 19, R. 302).

Halogensubstituirte Benzophenone wurden meist nach Methode 5) (S. 341) erhalten: *o*-Brombenzophenon, Schmp. 42<sup>0</sup>, bemerkenswerth ist die Beweglichkeit seines Bromatoms. Behandelt man *o*-Brombenzophenonoxim, Schmp. 132<sup>0</sup>, mit Alkalilauge, so geht es unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure in *Phenylindoxazen*  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{smallmatrix} \text{C} < \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{O} - \text{N} \end{smallmatrix}$  (s. d.) über (B. 27, 1452), *m*- und *p*-Brombenzophenon, Schmp. 125<sup>0</sup> und 82<sup>0</sup>, geben im Gegensatz zu dem *o*-Brombenzophenon zwei isomere Oxime (B. 25, 3293; A. 264, 152, 171).

Die sym. *m*-, *p*-Dibrombenzophenone  $(\text{BrC}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$ , Schmp. 142<sup>0</sup> und 171<sup>0</sup>, geben nur ein Oxim, (A. 264, 160). *o,p*-Dibrombenzophenon, Schmp. 52<sup>0</sup>, giebt

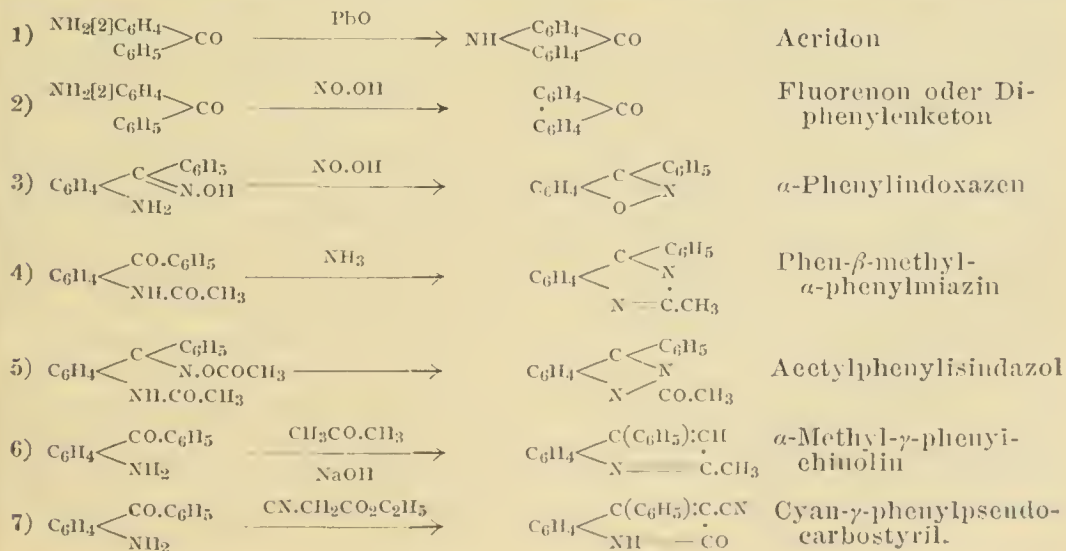


ein Oxim, Schmp. 141<sup>0</sup>, das sich leicht in p-Bromphenylindoxazen umwandeln lässt (B. 27, 1453). o-Chlorbenzophenonoxim zeigt weniger leicht, o-Jodbenzophenonoxim leichter als o-Brombenzophenonoxim die Phenylindoxazenbildung (B. 26, 1250).

Nitrobenzophenone: o-, m- und p-Nitrobenzophenon schmelzen bei 195<sup>0</sup>, 94<sup>0</sup> und 138<sup>0</sup> (B. 16, 2717; 18, 2401). Kocht man o-Nitrobenzophenonoxim mit Natronlauge, so geht es in Phenylindoxazen über (B. 26, 1250). o<sub>2</sub>, m<sub>2</sub>- p<sub>2</sub>-Dinitrobenzophenon schmelzen bei 188<sup>0</sup> (γ), 148<sup>0</sup> (β) und 189<sup>0</sup> (α). o, m-, o, p-, m, p-Dinitrobenzophenon (NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO schmelzen bei 126<sup>0</sup> (ε), 196<sup>0</sup> (δ) und 172<sup>0</sup>. Beim Nitriren von Benzophenon bildet sich o<sub>2</sub>- und o, m-Dinitrobenzophenon (A. 283, 164; B. 27, 2111). o<sub>2</sub>, p<sub>2</sub>-Tetranitrobenzophenon, Schmp. 225<sup>0</sup> (B. 27, 2318).

Amidobenzophenone entstehen aus Nitrobenzophenonen, aus Benzoesäure, Dimethylanilin und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Benzoylchlorid, Phltalanil und ZnCl<sub>2</sub> (B. 14, 1838) u. a. m. o-, m-, p-Amidobenzophenon schmelzen bei 106<sup>0</sup>, 87<sup>0</sup> und 124<sup>0</sup>. o-Amidobenzophenon entsteht aus dem Amid der o-Benzoylbenzoesäure durch Natriumhypobromit (B. 27, 3483). o-Amidobenzophenonoxim, Schmp. 156<sup>0</sup>, lagert sich mit Salzsäure bei höherer Temperatur in Phenylbenzimidazol oder o-Phenylbenzamidin um (B. 24, 2385). Acetyl-o-amidobenzophenon, Schmp. 89<sup>0</sup>. p-Dimethylamidobenzophenon, p-Benzoyldimethylanilin, Schmp. 90<sup>0</sup>, entsteht auch aus Malachitgrün mit conc. Salzsäure bei 180<sup>0</sup> (A. 217, 257; B. 21, 3293).

Ringbildungen des o-Amidobenzophenons. 1) Erhitzt man o-Amidobenzophenon mit Bleioxyd, so geht es in *Acridon* über (B. 27, 3484). 2) Behandelt man o-Amidobenzophenon mit salpetriger Säure, so bildet sich *Fluorenon* oder *Diphenylenketon* (B. 27, 3484). 3) o-Amidobenzophenonoxim giebt mit salpetriger Säure leicht *α-Phenylindoxazen* (B. 26, 1667). 4) Acetyl-o-amidobenzophenon condensirt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak zu *Phen-β-methyl-α-phenylmiazin* oder *α-Phenyl-β-methylchinazolin* (B. 25, 3082). 5) Acetyl-o-amidobenzophenonoxim lagert sich mit dem Beckmann'schen Gemisch in Berührung in *Acetylphenylisindazol* um (B. 24, 2383). 6) Mit Aceton und Natronlauge condensirt sich o-Amidobenzophenon zu *α-Methyl-γ-phenylchinolin* (B. 18, 2405). 7) Mit Cyanessigester auf 200<sup>0</sup> erhitzt zu *β-Cyan-γ-phenylpseudocarbostyryl* (B. 27, R. 589):



**Diamidobenzophenone.**  $o_2$ -,  $m_2$ -,  $p_2$ -Diamidobenzophenon schmelzen bei  $134^\circ$ ,  $173^\circ$  und  $239^\circ$ . Das  $o_2$ -Diamidobenzophenon geht mit salpetriger Säure in Xanthon (s. d.) und  $o$ -Oxyfluorenon über (B. **28**, 111). Das  $p_2$ -Diamidobenzophenon giebt substantive Baumwollfarbstoffe (B. **22**, 988).

**Tetramethyl- $p_2$ -diamidobenzophenon**  $\text{CO}[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , Schmp.  $173^\circ$ , entsteht durch Spaltung von Hexamethylpararosanilin (S. 355) beim Erhitzen mit Salzsäure (B. **19**, 109). Es wird durch Einwirkung von  $\text{COCl}_2$  auf Dimethylanilin bei Gegenwart von Aluminiumchlorid technisch dargestellt. Salpetrige Säure wandelt es in Nitrosotrimethyldiamidobenzophenon um (B. **24**, 3198). Mit Dimethylanilin und  $\text{PCl}_3$  behandelt bildet es *Methylviolett* (S. 355), mit Phenyl-naphthylamin sog. *Victoriablau*. Oxim, Schmp.  $233^\circ$  (B. **19**, 1852). Hydrazon, Schmp.  $174^\circ$  (B. **20**, 1112).

**Tetramethyl- $p_2$ -diamidothiobenzophenon**  $\text{CS}[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , Schmp.  $202^\circ$ , entsteht durch Einwirkung von Thiophosgen  $\text{CSCl}_2$  (I, 385) auf Dimethylanilin und von  $\text{H}_2\text{S}$  auf eine  $60^\circ$  warme alkoholische Auraminlösung. Rubinrothe, blauglänzende Blätter oder cantharidengrünes Krystallpulver (B. **20**, 3266, 3290).

**Auramin, Tetramethyl- $p_2$ -diamido-imidobenzophenonchlorhydrat**  $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4]_2\text{C}=\text{NH} \cdot \text{HCl}$ , oder  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4 > \text{C}-\text{NH}_2$  (B. **26**, R. 406). entsteht aus Tetramethyldiamidobenzophenon durch Erhitzen mit Chlorammonium und Chlorzink, sowie aus  $p$ -Dimethylamidobenzamid mit Dimethylanilin und  $\text{ZnCl}_2$  (B. **28**, R. 86). Ganz ähnliche Farbstoffe entstehen mit primären Anilinen und Diaminen (B. **20**, 2844; **28**, R. 65). Das Auramin bildet goldgelbe Blättchen und ist wichtig für die Baumwollfärberei, da es mit Tannin gebeizte Baumwolle schön gelb färbt. Es giebt mit CNK das Nitril der entsprechenden Tetramethyldiamidodiphenylessigsäure (B. **27**, 3294).

( $\varepsilon$ ) $o,m$ -, ( $\delta$ ) $o,p$ -, ( $\zeta$ ) $m,p$ -Diamidobenzophenon, Schmp.  $80^\circ$ ,  $128^\circ$  und  $126^\circ$  (A. **283**, 149; B. **28**, 111).

**Oxybenzophenone** entstehen: 1) aus Amidobenzophenonen, wobei die  $o$ -Amidobenzophenone (S. 343) hauptsächlich in Fluorenone übergehen. 2) Durch Aufspaltung von Xanthonen, die man als cyclische Phenyläther von  $o_2$ -Dioxybenzophenon auffassen kann, mit Kalihydrat. 3) Aus Benzoëssäuren oder Oxybenzoëssäuren und Phenolen durch Condensation mittelst Chlorzink oder Phosphoroxychlorid (B. **26**, R. 587), Schwefelsäure oder Zinntetrachlorid (B. **23**, R. 43, 188; **24**, 967). 4) Aus Phenolen mit Benzoylchlorid, Zinkstaub oder Chlorzink oder Aluminiumchlorid (B. **12**, 261). 5) Aus Phenolen oder ihren Benzylestern mit Benzotrichlorid und Zinkoxyd (B. **10**, 1969). 6) Aus Benzotrichlorid und Phenolen mit Alkalien (B. **24**, 3677).

Oxybenzophenone, die in einem Benzolrest nur ein Hydroxyl enthalten.  $o$ -Oxybenzophenon, Schmp.  $41^\circ$ , entsteht nach Bildungsweise 6) neben Benzoësäurephenylester.  $m$ -Oxybenzophenon, Schmp.  $116^\circ$ , nach Bildungsweise 1) (B. **24**, 4044).  $p$ -Oxybenzophenon, Schmp.  $134^\circ$ , nach Bildungsweise 1), 4) und 5) (B. **25**, 3533). ( $\gamma$ ) $o_2$ -, ( $\beta$ ) $m_2$ -, ( $\alpha$ ) $p_2$ -Dioxybenzophenon schmelzen bei  $173^\circ$ ,  $162^\circ$ ,  $210^\circ$  und ( $\varepsilon$ ) $o,m$ -, ( $\delta$ ) $o,p$ -Dioxybenzophenon schmelzen bei  $126^\circ$ ,  $142^\circ$  entstehen aus den entsprechenden Diamidobenzophenonen.

$o_2$ -Dioxybenzophenon entsteht auch aus seinem Anhydrid, dem Xanthon oder Diphenylketonoxyl, bei vorsichtigem Schmelzen mit Kali (B. **19**, 2609).  $o,p$ - und  $p_2$ -Dioxybenzophenon bilden sich auch durch Condensation von Salicylsäure und Phenol mit Zinntetrachlorid (A. **283**, 175).  $p_2$ -Dioxybenzophenon tritt bei der Spaltung von Aurin, Benzaurin, Phenolphthaleïn, Rosanilin beim Erhitzen mit Wasser oder Aetzkali auf (B. **16**, 1931).



Oxybenzophenone, die an einem Benzolrest mehr als ein Hydroxyl enthalten, werden hauptsächlich nach Bildungsweise 3) (S. 344) bereitet. Hervorgehoben seien die aus Pyrogallussäure oder Gallussäure erhaltenen Ketone, welche ähnlich wie Alizarin, auf Beizen ziehende Farbstoffe sind. Der aus Benzoësäure und Pyrogallol bereitete Farbstoff wird als *Alizarin gelb A.*, Schmp. 140°, in den Handel gebracht (A. 269, 295).

In der Cotorinde und der Paracotorinde, die aus Bolivia stammen und therapeutische Verwendung finden, kommen eine Reihe von Benzophenonabkömmlingen vor: Cotoïn  $C_6H_5CO.C_6H_2(OH)_2(OCH_3)$ , Schmp. 130°, Hydrocotoïn  $C_6H_5CO.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ , Schmp. 98°, Methylhydrocotoïn  $C_6H_5CO.C_6H_2(OCH_3)_3$ , Schmp. 113° (B. 25, 1119; 26, 2340; 27, 419), die Methyläther des Benzoylphloroglucins sind, und Protocotoïn  $(CH_3O)_2(HO).C_6H_2.CO.C_6H_3(O_2CH_2)$ , Schmp. 141°, sowie Methylprotocotoïn  $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.C_6H_3(O_2CH_2)$ , Schmp. 134°, Derivate des 1,3,5-Trioxylbenzoprotocatechons.

#### 4. Carbonsäuren.

Diese Carbonsäuren zerfallen in drei Gruppen: A. *Diphenylmethancarbonsäuren*, B. *Benzhydrolcarbonsäuren*, C. *Benzophenoncarbonsäuren*.

A. *Diphenylmethancarbonsäuren*: o-, m-, p-Benzylbenzoësäure  $C_6H_5.CH_2.C_6H_4CO_2H$ , Schmp. 117°, 107° und 154°. Die o-Benzylbenzoësäure giebt mit  $SO_4H_2$  erwärmt *Anthranol* (s. d.) (B. 25, 3022; 27, 2789) (B. 9, 633). o-Cyandiphenylmethan, Schmp. 19°, Sdep. 313°, entsteht aus o-Cyanbenzylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid und aus o-Amidodiphenylmethan.

Benzyliso- und -terephthalsäure  $C_6H_5.CH_2.C_6H_3(CO_2H)_2$  (B. 9, 1765).

Diphenylmethan-o<sub>2</sub>-dicarbonsäure  $CH_2(C_6H_4[2]CO_2H)_2$ , Schmp. 254°, entsteht durch Reduction des Lactons der Benzhydrol-o<sub>2</sub>-dicarbonsäure und des Dilactons der Benzophenon-o<sub>2</sub>-dicarbonsäure. Sie wird durch conc. Schwefelsäure in Anthranolcarbonsäure verwandelt (A. 242, 253). Diphenylmethan-m<sub>2</sub>-dicarbonsäure, Schmp. 220—225°. Diphenylmethan-p-dicarbonsäure, Schmp. 290° (B. 27, 2324).

B. *Benzylhydrolcarbonsäuren*: o-Benzhydrylbenzoësäurelacton *Phenylphtalid*  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} [1]CH \backslash C_6H_5 \\ [2]COO \end{Bmatrix}$ , Schmp. 115°, entsteht durch Reduction der o-Benzoylbenzoësäure und durch Zerfall der Benzhydrol-o<sub>2</sub>-dicarbonsäure in der Hitze. Die dem Lacton entsprechende Säure ist nicht existenzfähig, wohl aber sind ihre Salze bekannt. Durch  $PCl_5$  wird das Lacton in Anthrachinon umgewandelt (B. 21, 2005). m- und p-Benzhydrylbenzoësäure, Schmp. 121° und 164° (A. 220, 242). p-Tolylphtalid, Schmp. 129° und Homologe s. A. 234, 237. Oxyphenylphtalid  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CHC_6H_4OH \\ COO \end{Bmatrix}$  Schmp. 180°, entsteht aus Phtalaldehydsäure (S. 230), Phenol und Schwefelsäure (73 pct.) (B. 27, 2632).

Benzhydryl-o<sub>2</sub>-dilaetoncarbonsäure  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} CH-C_6H_4CO_2H \\ COO \end{Bmatrix}$  Schmp. 202°, entsteht aus der Benzhydroltricarbonsäuremonolacton  $C_6H_4 \begin{Bmatrix} C < CO_2H \\ < C_6H_4CO_2H \\ COO \end{Bmatrix}$  dem Einwirkungsproduct von Alkalien auf Diphthalsäure, durch Erwärmen (A. 242, 233).

C. *Benzophenoncarbonsäuren* entstehen 1) durch Oxydation der Alkyldiphenylmethane, Alkylbenzophenone, Diphenylmethancarbonsäuren



und Benzhydroxycarbonsäuren; 2) aus Benzoylchlorid, Benzoësäureanhydrid und  $\text{ZnCl}_2$  (B. 14, 647); 3) aus Phtalsäureanhydrid, Benzol und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . o-Benzoylbenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ , schmilzt wasserfrei bei  $127^\circ$ , entsteht durch Oxydation aus o-Tolylphenylmethan, o-Methylbenzophenon, o-Benzyl- und o-Benzhydroxylbenzoësäure; sie wird nach Bildungsweise 3) dargestellt. Mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  erhitzt geht sie in Anthrachinon, mit Zinkstaub erhitzt in Anthracen über. Mit Benzol und Aluminiumchlorid bildet sie Diphenylphtalid (S. 360), mit Phenol und  $\text{SnCl}_4$ : Benzolphenolphtalid (S. 361). Mit Essigsäureanhydrid erwärmt (B. 14, 1865) geht sie über in:

Acetylbenzoylbenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{O}\cdot\text{COCH}_3 \end{array} \\ [2] \text{COO} \end{array} \right.$  Schmp.  $117^\circ$  (vgl. Acetyl-laevalinsäure I, 374), letztere zerfällt bei  $200^\circ$  in Essigsäure und Benzoyl-

benzoësäureanhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{O}\cdot\text{CO} \end{array} \\ [2] \text{COO} \end{array} \right. \text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{O}\cdot\text{CO} \end{array} \\ [2] \text{COO} \end{array} \right.$

Oximanhydrid, Schmp.  $162^\circ$ , aus Benzoylbenzoësäure mit salzsaurem Hydroxylamin, giebt bei  $130^\circ$  Phtalanil (B. 26, 1262, 1795). Phe-

nyllactazam  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} [1] \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{O}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ [2] \text{CO}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$  Schmp.  $181^\circ$  (vgl. Laevalinsäure I, 375) (B. 18, 805).

Aus gechlorten Phtalsäureanhydriden wurden mit Benzol und Aluminiumchlorid gechlorte Benzoylbenzoësäuren (A. 238, 338), aus Phtalsäureanhydrid mit Toluol und andern Methylbenzolen homologe Methylbenzoylbenzoësäuren bereitet (B. 19, R. 686).

m-Benzoylbenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $161^\circ$ , entsteht aus Isophtalsäurechlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (A. 220, 236; B. 13, 320). p-Benzoylbenzoësäure, Schmp.  $194^\circ$ , nach Bildungsweise 1) dargestellt (B. 9, 92).

Benzophenon-o<sub>2</sub>-dicarbonsäure  $\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO}_2\text{H})_2$  schmilzt unregelmässig bei  $150\text{--}200^\circ$  unter Abspaltung von Wasser und Uebergang in das Dilacton. Sie entsteht durch Oxydation der Benzhydroxyl-o<sub>2</sub>-lactondicarbonsäure mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ . Benzophenondicarbonsäuredilacton  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO} \quad \text{OCO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $212^\circ$ , entsteht auch beim Kochen der wässerigen Lösung der Säure, sowie durch Erwärmen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure (A. 242, 246).

**Benzyldiphenyle**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  entstehen aus Diphenyl, Benzylchlorid und Zinkstaub. p-Benzyldiphenyl, Schmp.  $85^\circ$ , Sdep.  $285^\circ$  (100 mm). Isobenzyldiphenyl, Schmp.  $54^\circ$ , Sdep.  $283\text{--}287^\circ$  (110 mm) (B. 14, 2242).

p-Phenylbenzyl-o-benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}_2[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $184^\circ$ , und p-Phenylbenzhydroxyl-o-benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $204^\circ$ , entstehen durch Reduction von p-Phenylbenzoyl-o-benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5[4]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}[2]\text{C}_6\text{H}_4[1]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $225^\circ$ , dem Einwirkungsproduct von Aluminiumchlorid auf eine Lösung von Diphenyl und Phtalsäureanhydrid in Ligroin (A. 257, 96; J. pr. Ch. [2] 41, 149).

**Dibenzylbenzole**, der zweite Benzylrest kann durch dieselben Reactionen, wie der erste Benzylrest in das Benzol und seine Homologen mit am Kern ersetzbaren Wasserstoffatomen eingeführt werden, also durch Einwirkung von Zinkstaub (B. 9, 31) oder Aluminiumchlorid auf eine Lösung des Benzylchlorides in den Kohlenwasserstoffen, und durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol und Methylal (B. 6, 221), o- und β-Dibenzylbenzol, Schmp.  $86^\circ$  und  $78^\circ$

**Dibenzoylbenzole, Phenylendiphenylketone, Phtalophenone**  $C_6H_4(COC_6H_5)_2$ . Die o- und p-Verbindung entstehen durch Oxydation der entsprechenden Dibenzylbenzole (B. 9, 31). Die m- und p-Verbindung entstehen aus m- und p-Phtalylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid (B. 13, 320), während aus dem sog. o-Phtalylchlorid: Diphenylphtalid (S. 360) gebildet wird. o-, m-, p-Phtalophenon schmelzen bei  $146^0$ ,  $100^0$  und  $160^0$  (B. 19, 146, 154).

### III. Triphenylmethangruppe.

Das Triphenylmethan, Tolyldiphenylmethan und Ditolyphenylmethan sind die Stammkohlenwasserstoffe der *Rosanilinfarbstoffe* und *Malachitgrüne*, der *Aurine* und *Phtaleine*, aus denen sie durch Umwandlungs- und Abbaureactionen erhalten werden können, allein sie bilden dermalen in keinem Fall das Ausgangsmaterial zur technischen Gewinnung der genannten Farbstoffgruppen.

1. **Kohlenwasserstoffe:** Die Bildungsweisen der Triphenylmethankohlenwasserstoffe ergeben sich, wenn man die Reactionen, bei denen das Triphenylmethan entsteht, verallgemeinert.

**Triphenylmethan**  $CH(C_6H_5)_3$ , Schmp.  $92^0$ , Sdep.  $358^0$ , entsteht:

1) Durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Quecksilberdiphenyl (1872 Kekulé und Franchimont, B. 5, 907),

2) aus Benzalchlorid, oder Benzotrichlorid und Benzol a) mit Zinkstaub, b) mit  $Al_2Cl_6$  (B. 12, 976, 1468; 14, 1526),

3) aus Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff und Benzol mit Aluminiumchlorid (A. 194, 254; 227, 107; B. 18, R. 327),

4) aus Benzhydrol und Benzol mit  $P_2O_5$  bei  $140^0$  (B. 7, 1204),

5) aus Di- und Triamidotriphenylmethansulfat mit salpetriger Säure und Alkohol (A. 206, 152). Letztere Reaction ist für den Nachweis des Zusammenhangs von p-Rosanilin mit Triphenylmethan von grundlegender Bedeutung.

Aus Benzol krystallisirt das Triphenylmethan mit *Krystallbenzol* als  $CH(C_6H_5)_3 + C_6H_6$ , Schmp.  $75^0$ , aus Thiophen mit *Krystallthiophen*  $CH(C_6H_5)_3 + C_4H_4S$  (B. 26, 853). Durch Oxydation geht es in Triphenylcarbinol, durch Reduction mit Jodwasserstoff und etwas rothem Phosphor bei  $280^0$  in Benzol und Toluol über. Beim Erhitzen mit Kalium entsteht Triphenylmethankalium  $(C_6H_5)_3CK$ , das sich mit  $CO_2$  zu triphenylelessigsäurem Kalium verbindet (S. 368).

o-, m-, p-Methyltriphenylmethan, *Diphenyl-o-, m-, p-tolylmethan*  $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4CH_3$  schmelzen bei  $59^0$ ,  $62^0$  und  $71^0$ . Die o-Verbindung wurde aus Leukanilinsulfat mit salpetriger Säure und Alkohol erhalten (A. 194, 282). *Diphenyl-o-, m-, p-xylylmethan*, Schmp.  $68^0$ ,  $61^0$  und  $92^0$ , aus Benzhydrolen mit o-, m- und p-Xylol durch  $P_2O_5$  (B. 16, 2360).

Nitrosubstitutionsproducte. m- und p-Nitrotriphenylmethan  $NO_2.C_6H_4.CH(C_6H_5)_2$ , Schmp.  $90^0$  und  $93^0$ , entstehen aus m- und p-Nitrobenzaldehyd, Benzol und  $ZnCl_2$  (B. 21, 188; 23, 1622).



p-Trinitrotriphenylmethan  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NO}_2)_3$ , Schmp.  $206^\circ$ , aus Triphenylmethan mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.5. Mit Natriumalkoholat bildet es wie Tetrinitrodiphenylmethan ein intensiv violett gefärbtes Natriumsalz, in alkoholischer Kalilösung löst es sich mit violetter Farbe (B. 21, 2476).

p-Trinitrodiphenyl-m-tolylmethan  $(\text{NO}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_3[4]\text{NO}_2[3]\text{CH}_3$ .

**Amidoverbindungen** entstehen: 1) durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindungen, 2) durch Reduction der entsprechenden Amidocarinole, der Farbbasen der Malachitgrün- und Rosanilingruppe, als deren *Leukoverbindungen* sie daher auch häufig bezeichnet werden. 3) Durch Condensation von Benzhydrol oder Benzaldehyd und Anilinchlorhydrat oder Dimethylanilinchlorhydrat mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{ZnCl}_2$ . Durch Oxydation mit Chloranil, oder  $\text{PbO}_2$  und Salzsäure u. a. gehen ihre Salze in die Salze von Farbbasen über, zu denen das Malachitgrün und das Rosanilin gehört, die sich vom Triphenylcarbinol ableiten.

m-Amidotriphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{NH}_2$ , Schmp.  $120^\circ$ , aus m-Nitrotriphenylmethan (B. 21, 189).

p-Amidotriphenylmethan, Schmp.  $84^\circ$ , entsteht 1) aus p-Nitrotriphenylmethan (B. 23, 1623) und 2) aus Benzhydrol, Anilinchlorhydrat und Chlorzink (A. 206, 155). p-Dimethylamidotriphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Schmp.  $132^\circ$ , entsteht aus Benzophenonchlorid und Dimethylanilin, sowie aus Benzhydrol, Dimethylanilin mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  (A. 206, 113), und aus Benzophenon, Dimethylanilin und Chlorzink (A. 242, 341). p-Acetamidotriphenylmethan, Schmp.  $176^\circ$  (B. 24, 728).

p<sub>2</sub>-Diamidotriphenylmethan  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{NH}_2)_2$ , Schmp.  $139^\circ$ , +  $\text{C}_6\text{H}_6$  Schmp.  $106^\circ$ , die Stammbase des *Leukomalachitgrüns*, entsteht 1) aus Benzalchlorid und Anilin mit Zinkstaub, 2) aus Benzaldehyd, Anilinchlorhydrat mit  $\text{ZnCl}_2$  bei  $120^\circ$  (B. 15, 676) oder durch Kochen mit Salzsäure (B. 18, R. 334). 3) Durch Reduction von Diamidotriphenylcarbinolchlorid mit Zinkstaub.

p<sub>2</sub>-Tetramethyldiamidotriphenylmethan, *Leukomalachitgrün*  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}[\text{C}_6\text{H}_4[4]\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ , ist dimorph und krystallisirt in Blättchen, die bei  $93\text{--}94^\circ$  schmelzen, oder in Nadeln, die bei  $102^\circ$  schmelzen; die erstere Modification wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol, die zweite aus Benzol rein erhalten. Es entsteht durch Methylieren von p<sub>2</sub>-Diamidotriphenylmethan, sowie durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Dimethylanilin, technisch wird es durch Condensation von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Salzsäure oder Schwefelsäure (früher Chlorzink oder Oxalsäure) bereitet. Durch Oxydation geht es in p<sub>2</sub>-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, die Basis des Malachitgrüns, über.

o- und m-Nitro-p<sub>2</sub>-diamidotriphenylmethan entstehen durch Condensation von o- und m-Nitrobenzaldehyd mit Anilinsulfat durch Chlorzink. Die m-Verbindung schmilzt bei  $136^\circ$  (B. 13, 671; 16, 1305).

p-Nitro-p<sub>2</sub>-diamidotriphenylmethan entsteht aus p-Nitrobenzaldehyd wie die o- und m-Verbindung. Siehe p-Lenkanilin weiter unten (B. 15, 676).

Wie mit Anilin und Dimethylanilin condensiren sich Benzaldehyd und Nitrobenzaldehyde auch mit o- und p-Toluidin (B. 18, 2094), während m-Toluidin und m-Derivate des Anilins nur dann leicht reagiren, wenn die Amidogruppe methyliert ist (B. 20, 1563).



**Triamidotriphenylmethane** entstehen durch Reduction der Nitro- und Nitroamidotriphenylmethane und der Triamidotriphenylcarbinole; die letzteren sind, wenn die drei Amidogruppen in p-Stellung zu der C(OH) Gruppe sich befinden, die Rosanilinbasen; ihre Reductionsproducte bezeichnet man auch als die Leukaniline. Die letzteren bilden weisse Niederschläge und gehen bei der Oxydation in die Carbinole über:

o,p<sub>2</sub>-Triamidotriphenylmethan oder *o-Leukanilin*,  
 und m,p<sub>2</sub>-Triamidotriphenylmethan oder *Pseudoleukanilin*,  
 und p<sub>3</sub>-Triamidotriphenylmethan oder *Paraleukanilin*,  
 geben durch Oxydation Farbstoffe, und zwar die o-Verbindung einen braunen, die m-Verbindung einen violetten und die p-Verbindung das Pararosanilin (S. 352). Das p-Triamidotriphenylmethan entsteht auch durch Condensation von p-Amidobenzaldehyd mit Anilin und Chlorzink, sein Tridiazochlorid  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}_2.\text{Cl})_3$  giebt beim Kochen mit Alkohol: Triphenylmethan.

p<sub>3</sub>-Triamido-diphenyl-m-tolylmethan, *Leukanilin*  $(\text{NH}_2[4]\text{C}_6\text{H}_4)_2.\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_3[4]\text{NH}_2[3]\text{CH}_3$  ist die dem Hauptbestandtheil des Rosanilins entsprechende Leukoverbindung, die durch Reduction der entsprechenden Trinitroverbindung und aus den Fuchsinsalzen durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf 120° oder mit Zinkstaub und Salzsäure gewonnen wird. Das Diazosulfat wird durch Kochen mit Alkohol in Diphenyl-m-tolylmethan umgewandelt.

2. **Carbinole** entstehen durch Oxydation der Triphenylmethan-kohlenwasserstoffe, ihrer Nitro- und Amidoverbindungen.

**Triphenylcarbinol**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3.\text{C}.\text{OH}$ , Schmp. 159°, siedet unzersetzt über 360°, entsteht durch Oxydation von Triphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig (B. 14, 1944), aus Triphenyl-brommethan oder -chlormethan durch Kochen mit Wasser (B. 7, 1206) oder Sodalösung, aus Pararosanilin (B. 26, 2125) und aus Oxalester, oder Benzaldehyd, oder Benzophenon mit Natrium und Brombenzol in Aether (B. 28, 2514). Methyläther Schmp. 82°, Acetat Schmp. 99° (A. 227, 116).

**Diphenyl-m-tolylcarbinol**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2.\text{C}(\text{OH}).\text{C}_6\text{H}_4[3]\text{CH}_3$ , Schmp. 150°, aus Diphenyl-m-tolylmethan wie Triphenylcarbinol (A. 194, 283).

**Triphenylchlormethan**, *Triphenylcarbinolchlorid*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ , Schmp. 105—115°, wird aus Triphenylcarbinol mit  $\text{PCl}_5$  und bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Tetrachlorkohlenstoff in Benzol erhalten. Ueber 250° erhitzt zerfällt es in Diphenylenphenylmethan  $\text{C}_5\text{H}_5.\text{CH} \begin{smallmatrix} \swarrow \text{C}_6\text{H}_4 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4 \end{smallmatrix}$  und Salzsäure.

**Triphenylbrommethan**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ , Schmp. 152°, entsteht aus Triphenylmethan in  $\text{CS}_2$  mit Brom im Sonnenlicht (A. 227, 110). Ueber 200° zerfällt es wie das Chlorid. Mit Cyankalium setzt es sich in Triphenylacetonitril (S. 368) um.

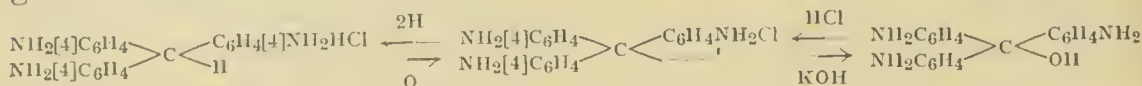
**Triphenylmethylamin**, *Triphenylcarbinolamin*  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}.\text{NH}_2$ , Schmp.

103°, wird durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Benzollösung von Triphenylcarbinolbromid oder -chlorid bereitet (B. 17, 442, 741). Triphenylcarbinolphenylamin  $(C_6H_5)_3C.NHC_6H_5$ , Schmp. 144° (B. 17, 703, 746).

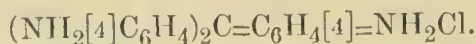
m- und p-Nitrotriphenylcarbinol  $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4NO_2$  schmelzen bei 75° und 136° (B. 21, 190; 23, 1623).

p<sub>3</sub>-Trinitrotriphenylcarbinol  $(NO_2[4]C_6H_4)_3.C.OH$ , Schmp. 171°, entsteht aus p<sub>3</sub>-Trinitrotriphenylmethan mit Chromsäure in Eisessig. Durch Reduction geht es in p-Rosanilin über.

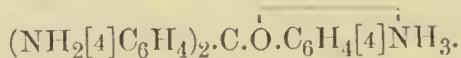
**Amidotriphenylcarbinole.** Von diesen Verbindungen beanspruchen das p<sub>2</sub>-Diamidotriphenylcarbinol und die p<sub>3</sub>-Triamidocarbinole eine besondere Bedeutung. Das p<sub>2</sub>-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol ist die Malachitgrünbasis, das p<sub>3</sub>-Triamidotriphenylcarbinol die p-Rosanilinbasis und das p<sub>3</sub>-Triamidotriphenyl-m-tolylcarbinol die Rosanilinbasis. Die freien Amidocarbinole selbst sind farblos. Beim Zusammentreffen mit Säuren entstehen unter Abspaltung von Wasser Farbsalze, die sich auch unmittelbar bei der Oxydation der Salze der Leukoverbindungen bilden und in diese letzteren durch Reduction übergehen. So giebt das p-Leukanilinchlorhydrat (1) bei der Oxydation p-Rosanilinchlorid, aus dem Basen das farblose p<sub>3</sub>-Triamidotriphenylcarbinol abscheiden, mit Salzsäure geht letzteres wieder in p-Rosanilinchlorid über:



Bequemer als in dem Schema kann man die Formel des p-Rosanilinchlorids schreiben, wenn man sich dasselbe, statt von der Superoxydformel des Chinonimids (S. 161), von der Diketoformel abgeleitet denkt, ebenfalls unter Annahme eines fünfwerthigen Stickstoffatoms:



Da die Triamidotriphenylcarbinole beträchtlich stärkere Basen sind als die entsprechenden Triamidotriphenylmethane und sich zwei Amidogruppen anders als die dritte verhalten, so wurde für das p-Triamidotriphenylcarbinol folgende Constitutionsformel in Betracht gezogen (B. 28, 207):



m- und p-Amidotriphenylcarbinol  $(C_6H_5)_2C(OH)C_6H_4NH_2$  schmelzen bei 155° und 116° (B. 21, 190; 23, 1625). Die Salze dieser Carbinole besitzen kein Färbevermögen.

p<sub>2</sub>-Diamidotriphenylcarbinol. Das mit rothvioletter Farbe lösliche Chlorid dieses Farbstoffes entsteht beim Erhitzen von Anilinchlorhydrat, Nitrobenzol und Benzotrichlorid mit Eisenfeile (A. 217, 242).

p<sub>2</sub>-Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol  $C_6H_5.C(OH)[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$ , Schmp. 132°, krystallisirt aus Benzol in farblosen Krystallen. Es entsteht aus den Salzen der entsprechenden Anhydrobase, den



*Malachitgrünen*, durch Fällen mit Alkalien und durch Oxydation einer alkoholischen Lösung des  $p_2$ -Tetramethyldiamidotriphenylmethans mit Chloranil (A. 206, 130).

Versetzt man das  $p_2$ -Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol mit Säuren, so löst es sich in der Kälte fast farblos auf; bei längerem Stehen, rascher beim Erwärmen färbt sich die Lösung grün unter Bildung der grünen Salze der Anhydrobase des Carbinols: der *Malachitgrüne* (B. 12, 2348).

**Malachitgrün, Bittermandelölgrün**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{array}$  das Chlorhydrat der Anhydrobase, entsteht durch Einwirkung von Chlorzink auf ein Gemisch von Benzotrichlorid und Dimethylanilin, oder auf ein Gemisch von Benzoylchlorid und Dimethylanilin (A. 206, 137).

In der Technik verfährt man so, dass man zunächst das Leukomalachitgrün bereitet und dessen Chlorhydrat mit Bleisuperoxyd oxydirt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf  $200^\circ$  zerfällt es in Dimethylanilin und p-Benzoyldimethylanilin (S. 343). Jodmethylat  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{OCH}_3)[\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  wird durch Erhitzen von  $p_2$ -Diamidotriphenylcarbinol und von  $p_2$ -Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol mit Jodmethyl und Methylalkohol erhalten.

In den Handel kommt das durch seine Farbstärke ausgezeichnete Malachitgrün meist als Chlorzinkdoppelsalz  $(\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl})_3 \cdot 2\text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  oder Oxalat  $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2)_2 \cdot 3\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ .

Geschichte. Das Malachitgrün oder Bittermandelölgrün wurde 1877 von O. Fischer durch Oxydation von  $p_2$ -Tetramethyldiamidotriphenylmethan erhalten. Letztere Verbindung hatte er durch Condensation von Benzaldehyd mit Dimethylanilin gewonnen. 1878 lehrte Döbner die Bildung des Malachitgrüns aus Benzotrichlorid und Dimethylanilin kennen.

**Brillantgrün, Solidgrün, Neu-Victoriagrün** ist die aus Diaethylanilin und Benzaldehyd bereitete, dem Malachitgrün entsprechende Tetraäthylverbindung (B. 14, 2521). Die Farbe ist gelbstichiger als Malachitgrün.

**Säuregrün** wird der aus Benzaldehyd und Benzyläthylanilin durch Condensation, Oxydation und Sulfurirung erhaltene Farbstoff genannt, bei dem die Sulfogruppen im Benzylrest stehen (B. 22, 588).

**Nitromalachitgrüne** wurden von o-, m- und p-Nitrobenzaldehyd und Dimethylanilin ausgehend erhalten (B. 15, 682).

**Triamidotriphenylcarbinole.** Das  $p_3$ -Triamidotriphenylcarbinol, das  $p_3$ -Triamidodiphenyl-m-tolylcarbinol und die methylirten, äthylirten, benzylirten und phenylirten Abkömmlinge derselben sind für die Theerfarbentechnik von hervorragender Bedeutung. Ihre Salze mit einem Aequivalent Säure, Salzsäure oder Essigsäure, bilden die Gruppe der sog. Rosanilinfarbstoffe im engeren Sinne. Wie das Malachitgrün sind auch die Rosanilinfarbstoffe frei von Carbinolsauerstoff, da die Salzbildung von einer intramolekularen Anhydridbildung begleitet ist. Die aus diesen Salzen mit Alkalien



abgeschiedenen freien Carbinole sind farblos, röthen sich aber an der Luft.

**Fuchsin** nennt man den Farbstoff, der durch Oxydation eines Gemisches von Anilin, o-Toluidin und p-Toluidin, sog. *Rothöl* (S. 61), dargestellt wird. Der Hauptbestandtheil des Fuchsins ist das **Rosanilin**, das Chlorhydrat oder Acetat des Anhydro-p<sub>3</sub>-triamidodiphenyl-m-tolylcarbinols:  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{HCl} + 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ . Die einsäurigen Salze vereinigen sich mit noch zwei Aequivalent Säure zu gelbbraunen Salzen, die schon durch Wasser in die intensiv gefärbten *einsäurigen* Salze zerlegt werden. Die letzteren, die Farbstoffe, sind in Wasser und Alkohol meist leicht löslich, krystallisiren in metallglänzenden, kantharidenfarbigen Krystallen. Ihre Lösungen sind carmoisinroth gefärbt und färben Wolle und Seide unmittelbar violettroth, pflanzliche Faser, wie Baumwolle, erst mittelst Beizen, z. B. Tannin.

Mit schwefliger Säure verbindet sich Fuchsin zu farbloser, leicht löslicher *fuchsinschwefliger Säure*.

Die farblose Lösung der fuchsinschwefligen Säure färbt sich mit Aldehyden, auf die sie als Reagenz dient, roth.

Als Oxydationsmittel für das *Rothöl* (S. 61) dienen Zinnchlorid (Verguin 1859), Mercur- und Mercurinitrat, Arsensäure bei 180—200° (Medloc; Nicholson; Girard und de Laire 1860), Nitrobenzol mit wenig Eisenchlorür oder vanadinsaurem Ammoniak bei 180—190°, wobei die Hälfte des Rothöls als Chlorhydrate zur Anwendung kommt (Coupier 1869, vgl. B. 6, 25, 423, 1072).

Bei dem *Arsensäureverfahren* gewinnt man das Fuchsin in Form arsenigsaurer Salze, die man in das Chlorhydrat oder Acetat umwandelt, und durch Umrückbildung von arseniger Säure befreit.

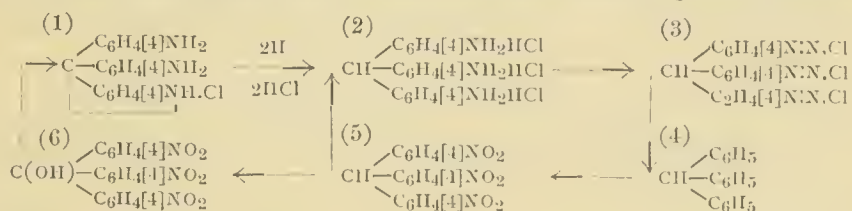
Das *Nitrobenzolverfahren* giebt sofort ein nicht giftiges Fuchsin. Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel ohne sich an der Fuchsinbildung zu betheiligen.

Fuchsin bildet sich weder aus Anilin noch aus p-Toluidin, noch aus o-Toluidin allein, auch ein Gemisch von Anilin mit o-Toluidin giebt bei der Oxydation kein Fuchsin. Dagegen liefert nicht nur ein Gemisch von Anilin mit o- und p-Toluidin Fuchsin, sondern auch bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin mit p-Toluidin entsteht ein Farbstoff von den Eigenschaften des Fuchsins, das sog. Pararosanilin, das auch in dem aus Anilin, o- und p-Toluidin bereiteten Fuchsin in kleiner Menge vorhanden ist, während der Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Fuchsins aus dem nächst höheren Homologen des Pararosanilins, dem Rosanilin selbst, besteht (B. 13, 2204).

Nebenproducte bei der Fuchsinbildung. In der Fuchsin-schmelze finden sich neben etwa 35 pct. Fuchsin noch violette und braune Farbstoffe: *Mauvanilin*, *Violanilin*, vielleicht zu den Indulinen (s. d.) gehörige Verbindungen, und andere wenig untersuchte Körper; ferner in geringer Menge ein gelber Acridinfarbstoff, das *Phosphin* oder *Chrysanilin* (s. d.).

Geschichte der Erkenntniss der Constitution des Rosanilins und Pararosanilins: Der erste, der sich mit der wissenschaftlichen Untersuchung des Fuchsin beschäftigte, war A. W. Hofmann. Seine im Anfang der 60er Jahre begonnenen Arbeiten führten ihn zur Aufstellung einer Formel des Fuchsin und der ihm zu Grunde liegenden Farbbase. Er lehrte zahlreiche Abkömmlinge des Fuchsin, vor allem die methylylirten und aethylirten violetten Fuch sine kennen. A. W. Hofmann setzte voraus, dass die Stickstoffatome die Radicale im Fuchsinmolekül zusammenhalten. Aber schon 1867 sprach Kekulé von der Möglichkeit, dass die Methylgruppen der zur Bildung des Fuchsinmoleküls nöthigen Toluidinmoleküle den Zusammenhalt vermitteln. 1869 nahm K. Zulkowsky in dem Fuchsin drei Amidogruppen an und sah in ihm den Abkömmling eines Kohlenwasserstoffs  $C_{18}H_{14}$ . Gestützt auf Versuche von Wanklyn, Caro, Graebe, Dale, Schorlemmer u. a., die vor allem den Zusammenhang von Fuchsin mit Rosolsäure feststellten, brach sich allmählich die Ueberzeugung Bahn, dass das Fuchsin sich von einem höheren aromatischen Kohlenwasserstoff ableitet. Den „Schlussstein zu jener langen Reihe von experimentellen und speculativen Untersuchungen“ bildete die 1878 bewirkte Umwandlung des durch Oxydation von Anilin und p-Toluidin bereiteten Pararosanilins in Triphenylmethan von E. und O. Fischer. In dem aus dem Hauptbestandtheil des Fuchsin, dem Rosanilin, von ihnen dargestellten Kohlenwasserstoff lehrten sie das Diphenyl-m-tolylmethan kennen.

Triphenylmethan (4) entsteht durch die Zersetzung des Tridiazosulfates von Paraleukanilin — in dem Schema ist der Einfachheit halber die Formel des Tridiazochlorides (3) von Paraleukanilin (2) gegeben — mit Alkohol. Behandelt man Triphenylmethan mit concentrirter Salpetersäure, so geht es in p<sub>3</sub>-Trinitrotriphenylmethan (5) über, das durch Reduction in p<sub>3</sub>-Triamidotriphenylmethan oder Paraleukanilin (2), durch Oxydation in p<sub>3</sub>-Trinitrotriphenylcarbinol umgewandelt wird. Oxydirt man Paraleukanilin mit Arsensäure oder reducirt man p<sub>3</sub>-Trinitrotriphenylcarbinol mit Essigsäure und Zinkstaub, so entsteht Pararosanilin (1). Diese Reihe von Reactionen, die auch vom Rosanilin selbst ausgehend durchgeführt wurden (A. 194, 242), veranschaulicht das folgende Schema:



**Pararosanilin** entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und p-Toluidin nach dem Arsensäure- oder dem Nitrobenzolverfahren (S. 352). Man hat sich den Verlauf der Reaction wohl so vorzustellen, dass ein Molekül p-Toluidin zu p-Amidobenzaldehyd oxydirt wird, letzterer sich mit zwei Molekülen Anilin zu Paraleukanilin oder p<sub>3</sub>-Triamidotriphenylmethan (S. 349) condensirt, aus dem sich schliesslich durch Oxydation das Pararosanilin bildet.

Im Kleinen führt man die Oxydation von Anilin und p-Toluidin zu Pararosanilin zweckmässig mit Quecksilberchlorid aus (B. 24, 3552). Bemerkenswerth ist die Bildung von Pararosanilin beim Erhitzen von Anilin

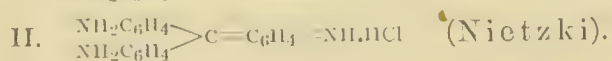
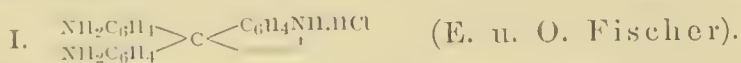


mit  $\text{CCl}_4$  auf  $230^\circ$ , wobei  $\text{CCl}_4$  das bindende Kohlenstoffatom liefert. Ebenso entsteht mit  $\text{CHJ}_3$  das Jodhydrat des Pararosanilins.

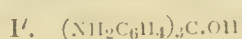
Pararosanilin entsteht ferner durch Reduction von  $p_3$ -Trinitrotriphenylcarbinol (s. o.), durch Erhitzen von  $p_3$ -Nitrodiamidotriphenylmethan mit Eisenchlorür (B. 15, 678), durch Erhitzen von  $p$ -Diamidodiphenylmethan mit Anilin und einem Oxydationsmittel (B. 25, 302), durch Erhitzen von  $p$ -Nitrobenzalchlorid mit Anilin (B. 18, 997), durch Erhitzen von Aurin mit wässerigem Ammoniak auf  $120^\circ$  (B. 10, 1016, 1123).

Mit salpetriger Säure behandelt geht es in Aurin über. Zersetzt man das Diazochlorid des Pararosanilins mit fein vertheiltem Kupfer, so erhält man Triphenylcarbinol (S. 349) (B. 26, 2225). Durch conc. Jodwasserstoffsäure wird das Pararosanilin bei  $180$ – $200^\circ$  in Anilin und  $p$ -Toluidin gespalten. Beweisend für die  $p$ -Stellung von zwei Amidogruppen ist die Umwandlung von  $p$ -Rosanilin beim Kochen mit Salzsäure in  $p_2$ -Dioxybenzophenon, das auch aus dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Anilin, dem  $p$ -Diamidotriphenylmethan (S. 348) entsteht. Das Paraleukanilin, das Reductionsproduct von Pararosanilin, entsteht auch durch Reduction von  $p_3$ -Nitrodiamidotriphenylmethan. Die  $p$ -Stellung der drei Gruppen in der letzteren Verbindung geht daraus hervor, dass sie durch dieselbe Condensationsreaction aus  $p$ -Nitrobenzaldehyd und Anilin entsteht, durch die aus Benzaldehyd und Anilin  $p$ -Diamidotriphenylmethan erhalten wird.

Ausser den weiter oben (S. 353) bereits angeführten beiden Constitutionsformeln (I und II) für das Pararosanilinchlorhydrat möge eine dritte (III) aufgestellt werden, die es als  $p_3$ -Triamidotriphenylcarbinolchlorid erscheinen lässt:



Für die Farbbase wurde ausser der Carbinolformel I' noch die Formel II' befürwortet (B. 28, 205), welche den Thatsachen Rechnung tragen soll, dass das Triamidotriphenylcarbinol eine stärkere Basis ist als das Triamidotriphenylmethan, und dass sich zwei Amidogruppen im Triamidotriphenylcarbinol anders verhalten als die dritte:



Die Rosanilinsalze färben mit etwas blauerem Ton als die Pararosanilinsalze (B. 15, 680).

Homologe Rosaniline wurden bereitet durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und *as*-Metaxylin u. a. m. (B. 15, 1453), durch Condensation von  $p$ -Nitrobenzaldehyd mit *o*-Toluidin, Reduction und Oxydation des Condensationsproductes (B. 15, 679) und durch Condensation von  $p$ -Nitrodimethylanidobenzhydrol mit *m*-Toluidin u. s. w. (B. 24, 553).

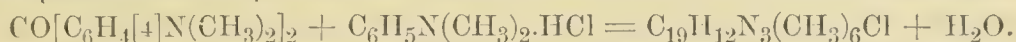
Rosanilinsulfosäure, *Säurefuchsin*, *Fuchsin S.* entsteht durch Einwirkung rauchender Schwefelsäure bei  $120^\circ$  auf Rosanilin.

**Alkylierte Pararosaniline.** Durch Einführung von Methylresten in die Amidogruppen des Rosanilins erhält man violette Farbstoffe: Methylviolett. Mit der Zahl der Methyle nimmt das Violett einen tiefer blauen Ton an. Man gewinnt diese Farbstoffe durch Methylieren von Pararosanilin und durch Oxydation von Dimethylanilin.



Durch Erhitzen mit Schwefelammonium auf  $120^{\circ}$  werden die Methylviolette zu den Leukoverbindungen reducirt. Durch Kochen mit Salzsäure werden sie gespalten in Dimethylanilin und methyilirte p-Diamidobenzophenone (B. 19, 108).

**Hexamethylpararosanilin**, *Krystallviolett*  $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2.C=C_6H_4=N(CH_3)_2Cl$  zeichnet sich vor den niederen Homologen durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Es bildet einen der Hauptbestandtheile des Methylviolett (s. u.). Es wird 1) durch Condensation aus p-Tetramethyldiamidobenzophenon (S. 344) und Dimethylanilinchlorhydrat mit wasserentziehenden Mitteln erhalten:



2) Aus Dimethylanilin mit  $COCl_2$  und  $Al_2Cl_6$  oder  $ZnCl_2$  (B. 18, 767; R. 7). In dieser Reaction kann das Phosgen durch Ameisensäure, Ameisensäureester, Chlorkohlensäureester, Perchlormethylmercaptan (I, 386) u. a. m. ersetzt werden (B. 19, 109). 3) Durch gemeinschaftliche Oxydation von p<sub>2</sub>-Tetramethyldiamidodiphenylmethan mit Dimethylanilin. 4) Durch Erhitzen seines Chlor- oder Jodmethyلاتes auf  $110-120^{\circ}$ . 5) Durch Oxydation seiner Leukobase.

p<sub>3</sub>-Hexamethyltriamidotriphenylcarbinol, *Krystallviolettbase*  $C(OH)[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_3$ , Schmp.  $195^{\circ}$ .

p<sub>3</sub>-Hexamethyltriamidotriphenylmethan, *Leukokrystallviolett*  $CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_3$ , Schmp.  $173^{\circ}$ , entsteht durch Reduction von Krystallviolett, durch Condensation von Orthoameisenester und Dimethylanilin mit  $ZnCl_2$ , durch Condensation von p<sub>2</sub>-Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Dimethylanilin.

**Methylviolett** ist ein Gemenge von Hexamethylpararosanilin mit niedrigeren Methyilirungsstufen (B. 19, 107). Es entsteht durch Oxydation von Dimethylanilin für sich allein oder gemischt mit Monomethylanilin, durch Jod oder Chloranil, Kupfersulfat oder Kupferchlorid. Wendet man Kupferchlorid an, so ist ein Zusatz von Essigsäure oder von Phenol zweckmässig.

**Pentamethylviolett**  $C_{19}H_{12}N_3(CH_3)_5HCl$  entsteht durch Oxydation des bei  $116^{\circ}$  schmelzenden p<sub>3</sub>-Pentamethyltriamidotriphenylmethans  $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH.C_6H_4[4]NH.CH_3$ , das man aus dem Reductionsproduct des künstlichen Methylvioletts, einem Gemenge von Penta- und Hexamethylviolett, mittelst der Acetylverbindung abscheidet. Die letztere giebt bei der Oxydation Acetylpentamethylrosanilin einen *grünen* Farbstoff (B. 16, 2906).

**Tetramethylviolett** entsteht durch Oxydation des bei  $152^{\circ}$  schmelzenden p<sub>3</sub>-Amidotetramethyldiamidotriphenylmethans, eines Tetramethylparaleukanilins  $NH_2[4]C_6H_4CH[C_6H_4[4]N(CH_3)_2]_2$ , eine Verbindung, die man durch Reduction von p-Nitrobittermandelölgrün (S. 351) erhält. Die Acetylverbindung des Tetramethylparaleukanilins giebt wie die Acetylverbindung des Pentamethylparaleukanilins (s. o.) bei der Oxydation einen *grünen* Farbstoff.

**Methylgrün**, *Chlormethylat des Hexamethylpararosanilinchlorids*  $Cl(CH_3)_3N[4]C_6H_4C \begin{smallmatrix} < C_6H_4[4]N(CH_3)_2 \\ C_6H_4[4]N(CH_3)_2Cl \end{smallmatrix}$  entsteht durch Einwirkung von Chlor-

methyl auf eine  $40^{\circ}$  warme alkoholische Lösung von Methylviolett unter schrittweisem Zusatz von Natronlauge.

**Alkylirte Rosaniline.** Erhitzt man Rosanilin mit Jodmethyl-, Chlormethyl, Jodaethyl oder Chloraethyl und Methyl- oder Aethylalkohol, so werden drei Amidwasserstoffe durch Methyl- oder Aethylradicale vertreten. Die Methylbase bildet violettrothe, die Aethylbase rein violette Salze: *Hofmanns Violett*, *Dahlia*, die in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich sind.

Die violetten Farbstoffe geben durch Aufnahme einer weiteren Methyl- oder Aethylgruppe tetraalkylirte Rosanilinjodide, die noch ein Molekül Jodmethyl oder Jodaethyl addiren und damit die **Jodgrüne** bilden, z. B. Jodmethylat des Tetramethylrosanilinjodides  $C_{20}H_{16}(CH_3)_4N_3J \cdot CH_3J + H_2O$ , das durch das Methylgrün aus der Farbentechnik verdrängt wurde.

Ein anderer grüner Rosanilinfarbstoff, das sog. **Aldehydgrün** (Usèbe, J. pr. Ch. 92, 337), wurde durch Erhitzen von Rosanilin mit Aldehyd und Schwefelsäure und weitere Einwirkung von unterschwefligsaurem Natron gewonnen. Dasselbe wird von einigen für ein Chinaldin-derivat, von anderen für ein Trialdol-Pararosanilin (B. 24, 1700) gehalten.

**Phenylirte Pararosaniline.** In ähnlicher Weise wie aus Dimethylanilin mittelst  $COCl_2$  etc. Methylviolett, wird aus Diphenylamin durch Erhitzen mit Chlorkohlenstoff  $C_2Cl_6$  oder Oxalsäure auf  $120^0$  das sog. **Diphenylaminblau** gewonnen, das identisch ist mit dem aus Pararosanilin mit Anilin entstehenden Triphenyl-pararosanilin  $C(OH)(C_6H_4NH.C_6H_5)_3$  (B. 23, 1964). Gegenwärtig finden nur noch die Natriumsalze seiner Mono- und Disulfosäure als *Alkaliblau* und *Wasserblau* (Baumwollenblau) in der Färberei Anwendung.

Aus Diphenylmethylamin  $(C_6H_5)_2N.CH_3$  entsteht auf ähnliche Weise mittelst Perchlorkohlensäuremethylester  $Cl.CO_2.CCl_3$  Trimethyl-triphenyl-pararosanilin  $C(OH)[C_6H_4N(CH_3)C_6H_5]_3$  (B. 19, 278). Ebenso entsteht aus Triphenylamin mit  $COCl_2$  das HCl-Salz des Hexaphenyl-pararosanilins  $C(OH)[C_6H_4.N(C_6H_5)_2]_3$  (B. 19, R. 758). Durch Erhitzen von Carbazol (s. d) mit Oxalsäure entsteht das dem Triphenylamin-derivate analoge Tricarbazolcarbinol  $C(OH)(C_{12}H_7NH)_3$  (B. 20, 1904).

**Phenylirte Rosaniline** werden durch Erhitzen von Rosanilinchlorhydrat mit Anilin oder Toluidinen, oder der freien Base mit Anilin und etwas Benzoësäure gewonnen. Das HCl-Salz des Triphenylrosanilins  $C_{20}H_{16}(C_6H_5)_3N_3HCl$  kam im Handel als *Anilinblau* (Spiritusblau) vor, als ein bläulichbraunes, kupferglänzendes Krystallpulver, das in Alkohol, nicht aber in Wasser löslich ist. Um es wasserlöslich zu machen, stellt man Sulfosalze dar, die nach dem Grade der Sulfurirung verschiedene blaue Farbtöne zeigen: *lösliches Blau*. Gegenwärtig ist es durch Diphenylaminblau und andere Farbstoffe verdrängt. Durch trockene Destillation von Triphenylrosanilin entsteht Diphenylamin (S. 65).

Durch Ueberführung des Rosanilins mittelst der Tridiazoverbindung in das Trihydrazin-derivat entsteht das sog. *Roshydrazin*  $C(OH)(C_6H_5.NH.NH_2)_3$ , aus welchem durch Condensation mit Aldehyden und Ketonen rothe und blaue Farbstoffe entstehen (B. 20, 1557).



**3. Phenolderivate der Triphenylmethane.** Die Phenolderivate der Triphenylmethane entstehen 1) aus den entsprechenden Amidoverbindungen mittelst der Diazoverbindungen, 2) durch ähnliche Condensationen wie die Amidoverbindungen, wenn man an Stelle der Aniline: Phenole verwendet, 3) durch Reduction der Phenolcarbinole, in die sie durch Oxydation umgewandelt werden.

**Monoxytriphenylmethane.** Hierher gehört das *o*-Diphenylkresol, *o*-Oxytriphenylmethan ( $C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2]OH$ , Schmp.  $118^0$ , aus *o*-Amidotriphenylmethan (A. **241**, 367). Durch Condensation von Salicylaldehyd und Anisaldehyd mit Anilinsulfat oder Dimethylanilin und  $ZnCl_2$  wurden Oxydiamidotriphenylmethane erhalten (B. **14**, 2522; **16**, 1307).

Die Di- und Trioxytriphenylmethane geben bei der Oxydation Di- und Triphenolcarbinole, die meist Farbstoffcharakter besitzen. Man nennt die in zwei Benzolkernen hydroxylierten Carbinole, die dem Malachitgrün entsprechen: Benzeïne, und die zugehörigen Dioxytriphenylmethane: Leukobenzeïne, während man die in drei Benzolkernen hydroxylierten Carbinole als Aurine oder Rosolsäuren und die zugehörigen Trioxytriphenylmethane als Leukaurine und Leukorosolsäuren bezeichnet.

**$p_2$ -Dioxytriphenylmethan, Leukobenzeïn, Leukobenzaurin**  $C_6H_5CH(C_6H_4[4]OH)_2$ , Schmp.  $161^0$ , entsteht 1) aus  $p_2$ -Diamidotriphenylmethan (S. 348) (A. **206**, 153), 2) durch Condensation von Benzaldehyd und Phenol mit Schwefelsäure (B. **22**, 1944), 3) durch Reduction von Benzaurin (A. **217**, 230). Dioxydimethyltriphenylmethan  $C_6H_5CH[C_6H_3(OH)CH_3]_2$ , Schmp.  $170^0$  (A. **257**, 70). Phenylidithymolmethan, Schmp.  $166^0$ .

Ueber Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Phenolen s. B. **24**, R. 562.

**$p_3$ -Trioxytriphenylmethan, Leukaurin, [Triphenylolmethan]**  $CH(C_6H_4[4]OH)_3$  entsteht durch Reduction von Anrin, seinem Carbinolanhydrid mit Zinkstaub und Natronlauge oder Essigsäure. Farblose Prismen, die sich an der Luft roth färben (A. **166**, 286; **194**, 136; **202**, 198). Triacetat, Schmp.  $138^0$  (B. **11**, 1117).

**Leukorosolsäure**  $(HO[4]C_6H_4)_2CH.C_6H_3[4]OH[3]CH_3$  entsteht durch Reduction von Rosolsäure. Triacetat, Schmp.  $148^0$  (A. **179**, 198).

**4. Phenolderivate des Triphenylcarbinols.** A. Benzeïne (s. o.) entstehen durch Condensation von Benzotrichlorid mit ein- und mehrwerthigen Phenolen, in denen die *p*-Stellung zu einem Hydroxyl nicht substituiert ist, wie in *o*- und *m*-Kresol, Resorcin, Brenzcatechin; *p*-Kresol, Hydrochinon u. a. zeigen die Reaction nicht (B. **23**, R. 340). Ferner bilden sie sich durch Oxydation ihrer Leukoverbindungen, der entsprechenden Oxytriphenylmethane.

Die Benzeïne sind meist rothe, metallglänzende Körper, die sich beim Kochen in Natriumbisulfatlösung lösen und durch Säuren wieder gefällt werden. In Alkalien lösen sie sich zu meist roth oder violett gefärbten Salzen, die schon durch die Kohlensäure der Luft zerlegt werden.

**$p_2$ -Dioxytriphenylcarbinol, Phenolbenzeïn, Benzaurin**  $C_6H_5C \begin{matrix} \swarrow C_6H_4OH \\ \searrow C_6H_4O \end{matrix}$  oder  $C_6H_5C \begin{matrix} \swarrow C_6H_4OH \\ \searrow C_6H_4=O \end{matrix}$  entsteht: 1) durch Oxydation von  $p_2$ -Dioxytriphenylme-



than, in das es durch Reduction übergeht, 2) durch Condensation von Benzotrichlorid mit Phenol, ähnlich der Bildung der Malachitgrüne (A. 217, 223). Ziegelrothes Krystallpulver. Es zerfällt beim Schmelzen mit Kali zunächst in Benzol und p-Dioxybenzophenon (S. 344), das weiter zerfällt in p-Oxybenzoësäure und Phenol. Diacetat Schmp. 119°.

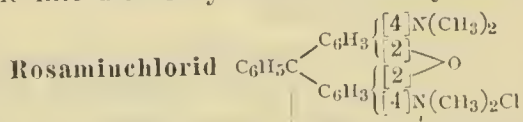
p<sub>2</sub>-Dioxy-m<sub>2</sub>-dimethyltriphenylmethan, o-Kresolbenzeïn C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.C(OH).[C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>[3]CH<sub>3</sub>[4]OH]<sub>2</sub>, Schmp. 220—225° (A. 257, 69).



Resorcinbenzeïn C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>9</sub> =  $\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2]_2 \end{array}$  entsteht aus dem Einwir-

kungsproduct von Resorcin auf Benzotrichlorid mit Wasser (A. 217, 234) und aus Benzoësäure mit Resorcin durch ZnCl<sub>2</sub> (J. pr. Ch. [2] 48, 387). Dinitroresorcinbenzeïn s. B. 26, 2064.

**Rosamine.** Als Abkömmlinge von Diamidobenzeïnen kann man die Rosamine auffassen, die durch Einwirkung von Monalkyl- und Dialkyl-m-amidophenolen auf Benzotrichlorid entstehen. Während die mit den Phenolen gebildeten Benzeïne nur schwache Farbstoffe sind, deren Alkalisalze schon durch CO<sub>2</sub> leicht zerlegt werden, sind die Chlorhydrate der Rosamine rothe und violette Farbstoffe, die mit den *Rhodaminen* (S. 365) grosse Aehnlichkeit zeigen, aber bläulichiger sind und röthere Fluorescenz besitzen (B. 22, 3001). Sie entstehen auch durch Erhitzen von Resorcinbenzeïn mit Dimethyl- und Diaethylamin.



wird aus Benzotrichlorid und Di-

methylanilin erhalten. Es bildet schwarzrothe Nadeln mit stahlblauem Reflex.

B. **Aurine** und **Rosolsäuren** sind die den Rosanilinen entsprechenden Sauerstoffverbindungen. Die freien p<sub>3</sub>-Trioxytriphenylcarbinole sind nicht bekannt, sondern erleiden, aus ihren Salzen abgetrennt, eine intramolekulare Anhydridbildung.

Diese Carbinolanhydride sind gelb gefärbt, ihre Alkalisalze lösen sich mit rother Farbe in Wasser. Sie lassen sich auf der Zeugfaser nur unvollkommen fixiren und finden nur in Form ihrer Lacke in der Papierindustrie Verwendung.

**Aurin, Pararosolsäure, gelbes Corallin**  $\begin{array}{c} \text{HO[4]C}_6\text{H}_4 \\ \text{HO[4]C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{[4]} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{[4]} \end{array} \text{O}$  entsteht 1) durch Zersetzen der Pararosanilindiazosalze (S. 353) mit Wasser (A. 194, 301), 2) durch Condensation von p-Dioxybenzophenonchlorid mit Phenol (B. 11, 1350), 3) durch Condensation von Phenol und Ameisensäure mit ZnCl<sub>2</sub> (J. pr. Ch. [2] 23, 549), 4) durch Erhitzen von Phenol (1 Th.) und wasserfreier Oxalsäure (2/3 Th.) mit Schwefelsäure (1/2 Th.) auf 130—150° (A. 202, 185). Ueber Nebenproducte bei der Darstellung des Aurins nach Bildungsweise 4) und Trennung von denselben s. A. 194, 123; 196, 77.

Das Aurin löst sich in Alkohol und Eisessig mit gelbrother Farbe, bildet dunkelrothe, metallglänzende Krystalle und zersetzt sich beim Erhitzen über 220°. In Alkalien löst es sich mit fuchsinrother Farbe. Mit Alkalibisulfiten bildet es leicht lösliche farblose Verbindungen, die durch Säuren und durch Alkalien zerlegt werden. Mit Chlorwasserstoff bildet Aurin krystallinische Verbindungen, die durch Wasser zersetzt werden. Durch Reduction geht es in p<sub>3</sub>-Trioxytriphenylmethan oder Leukaurin

(S. 357) über. Beim Erhitzen mit Wasser auf  $250^{\circ}$  zerfällt es in  $p_2$ -Dioxybenzophenon und Phenol.

Beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf  $150^{\circ}$  wird das Aurin in Pararosanilin umgewandelt; als Zwischenproduct, in dem nur eine oder zwei Hydroxylreste gegen Amidgruppen ausgetauscht sind, entsteht *Paeonin* oder *rothes Corallin*. Ebenso entsteht mit Anilin und als Zwischenproduct das *Azulin*.

**Rosolsäure**, inneres Anhydrid des  $p_3$ -*Trioxydiphenyl-m-tolylcarbinols*  $C_{20}H_{16}O_3$ . Man gewinnt die Rosolsäure, ähnlich dem Aurin, aus Rosanilin durch Kochen des Diazochlorides mit Wasser (A. 179, 192), ferner durch Oxydation eines Gemenges von Phenol und Kresol  $C_6H_4(CH_3).OH$  mit Arsensäure und Schwefelsäure, wobei der bindende Methankohlenstoff der Methylgruppe entstammt. Durch Erwärmen mit Alkohol und Zinkstaub wird die Rosolsäure zu Leukorosolsäure reducirt, aus der sie durch Oxydation erhalten werden kann (B. 26, 254).

**Trioxyaurin**  $C_{19}H_{14}O_6$  entsteht aus Brenzcatechin und Ameisensäure mit  $ZnCl_2$  (B. 26, 255). **Resaurin**  $C_{19}H_{14}O_6$ , ebenso dargestellt mit Resorcin (J. pr. Ch. [2] 23, 547). **Orcinaurin**  $C_{22}H_{18}O_5$  (J. pr. Ch. [2] 25, 277; B. 13, 546).

**Eupittonsäure**, *Eupitton*, *Hexamethoxyaurin*  $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$  entsteht durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Lösung eines Gemenges der Dimethyläther von Pyrogallussäure:  $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$  und Methylpyrogallussäure  $CH_3.C_6H_2(OH)(OCH_3)_2$ . Es ist ein Aurin, das sechs Methoxylgruppen enthält. Es bildet orangegelbe Krystalle, die gegen  $200^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. In Alkalien löst es sich mit tiefblauer Farbe zu Salzen, die durch überschüssiges Alkali gefällt werden (B. 12, 2216). Die Entstehung des blauen Barytsalzes beobachtete Reichenbach 1835 beim Stehen gewisser mit Barytwasser versetzter Fractionen des Buchenholztheerkreosots und nannte es *Pittakall* (von  $\pi\iota\tau\alpha$ , Pech, Theer und  $\acute{\alpha}\lambda\lambda\omicron\varsigma$ , Schönheit abgeleitet).

Beim Erhitzen mit Ammoniak bildet die Eupittonsäure, ähnlich wie Aurin, ein *Hexamethoxyrosanilin*.

**5. und 6. Alkohole und Aldehyde des Triphenylmethans** sind wenige bekannt: **Phenolphthalol**  $(HO.C_6H_4)_2CH.C_6H_4[2].CH_2OH$ , Schmp.  $190^{\circ}$ , wurde aus Phenolphtalein (S. 362) mit Natriumamalgam erhalten (A. 202, 87).

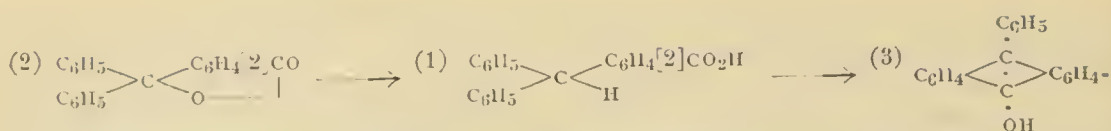
**p-Diphenylmethyl-benzaldehyd**  $(C_6H_5)_2CH[4].C_6H_4CHO$ , Sdep.  $190-195^{\circ}$  [46 mm), entsteht durch Condensation von Terephthalaldehyd und Benzol mit conc. Schwefelsäure (B. 19, 2029).

## 7. Carboxylderivate des Triphenylmethans.

**Triphenylmethancarbonsäuren** entstehen: 1) durch Reduction von Triphenylcarbinolcarbonsäuren und 2) aus ihren Nitrilen, die man durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cyanbenzalchloride (S. 231) und Benzol darstellt.

**Triphenylmethan-o-carbonsäure**, *Benzolphtalin* (s. Phtaleine S. 361)  $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4[2].CO_2H$ , Schmp.  $162^{\circ}$ , isomer mit Triphenylessigsäure (S. 368) entsteht durch Reduction von Diphenylphtalid (2) (S. 360), dem Lacton der Triphenylcarbinol-o-carbonsäure (A. 202, 52) und aus seinem Nitril. Sie wird durch Chromsäure zu Diphenylphtalid oxydirt, mit Barythydrat erhitzt in  $CO_2$  und Triphenylmethan zerlegt. Schwefelsäure wandelt sie in Phenylanthranol (3) (s. d.) um:





o-Cyantriphenylmethan  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CN}$ , Schmp.  $89^\circ$ , Sdep.  $270^\circ$  bis  $285^\circ$  (70—85 mm). Darstellung s. o. (B. **24**, 2572).

p<sub>2</sub>-Tetramethyldiamidotriphenylmethan-o-carbonsäure  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}[4]\text{C}_6\text{H}_4]_2.\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $200^\circ$ , aus Tetramethyldiamidodiphenylphthalid (S. 361) (A. **206**, 101).

Triphenylmethan-p-carbonsäure, Schmp.  $161^\circ$ , Nitril, Schmp.  $91^\circ$  (B. **26**, 3079). Methyltriphenylmethancarbonsäuren s. B. **16**, 2364; **19**, 3064; A. **234**, 242.

Oxytriphenylmethancarbonsäuren entstehen durch Reduction der Oxytriphenylcarbinolcarbonsäuren. Aus den Lactonen der entsprechenden Oxytriphenylcarbinol-o-carbonsäuren (S. 361) wurden p-Oxytriphenylmethan-o-carbonsäure  $\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_4 > \text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $210^\circ$  (B. **13**, 1616) und p<sub>2</sub>-Dioxytriphenylmethan-o-carbonsäure, *Phthalin*  $[\text{HO}[4]\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_4[2]\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $225^\circ$  (A. **202**, 36, 153) erhalten. Mit conc. Schwefelsäure behandelt gehen sie in die entsprechenden Oxyphenylanthranole (s. d.) über.

Hydrofluoransäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1]\text{CH} < \text{C}_6\text{H}_4[2] \\ [2]\text{CO}_2\text{H} < \text{C}_6\text{H}_4[2] \end{Bmatrix} \text{O}$ , Schmp.  $226-228^\circ$ , entsteht durch Reduction von Fluoran und von Tribromfluoran (S. 363). Durch Destillation über Kalk geht die Hydrofluoransäure in *Xanthon* (s. d.) und Benzol, durch Destillation über Baryt oder Natronkalk in Diphenylphenylmethan (S. 414) über (B. **25**, 3586).

Fluorescein, p<sub>2</sub>-Dioxyhydrofluorancarbonsäure, Reductionsproduct von Fluorescein (S. 363).

## 8. Carboxylderivate des Triphenylcarbinols, Phthalide.

Von diesen Verbindungen sind die o-Carboxylderivate besonders bemerkenswerth. Sie sind in freiem Zustand nicht existenzfähig, sondern spalten Wasser ab unter Bildung von Lactonen, die man als diphenylirte Phthalide (S. 227, 345) auffassen kann.

### Diphenylphthalid, Triphenylcarbinol-o-carbonsäurelacton

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1]\text{C} < (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ [2]\text{COO} < \text{C}_6\text{H}_4[2] \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $115^\circ$ , entsteht 1) durch Oxydation von Triphenylmethan-o-carbonsäure, 2) in kleiner Menge aus Phthalylchlorid mit Quecksilberdiphenyl, 3) aus Phthalylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid. Die dritte Bildungsweise dient zur Darstellung des Diphenylphthalids, das man anfangs für o-Phthalophenon (S. 347) hielt, bis in ihm ein Lacton, der Grundkörper der Phthalide, erkannt wurde.

Bei der dritten Bildungsweise des Diphenylphthalids kann man das Phthalylchlorid auch durch Phthalsäureanhydrid ersetzen, wodurch zunächst o-Benzoylbenzoesäure entsteht, die bei weiterer Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid in Diphenylphthalid übergeht. Besser als die freie o-Benzoylbenzoesäure ist ihre Acetylverbindung zur Diphenylphthalidbildung geeignet (S. 346) (B. **14**, 1865).

Kocht man Diphenylphthalid mit Alkalien, so geht es in Salze der



Triphenylcarbinol-o-carbonsäure über, aus deren Lösung durch Säuren wieder das Diphenylphtalid abgeschieden wird. Durch Zinkstaub wird die Triphenylcarbinol-o-carbonsäure in alkalischer Lösung zu Triphenylmethan-o-carbonsäure reducirt.

Anilid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{C} \diagup (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ [2] \text{CO.NHC}_6\text{H}_5 \end{Bmatrix}$  Schmp. 189° und Hydrazid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{C} \diagup (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ [2] \text{CON}_2\text{HC}_6\text{H}_5 \end{Bmatrix}$

Schmp. 230°, entstehen beim Kochen von Diphenylphtalid mit Anilinchlorhydrat (B. 27, 2793) und mit Phenylhydrazin (B. 26, 1273).

Beim Nitriren von Diphenylphtalid entstehen zwei Dinitediphenylphtalide, aus denen zwei Diamidodiphenylphtalide erhalten wurden (A. 202, 66).

p<sub>2</sub>-Tetramethyldiamidodiphenylphtalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{C} \diagup [\text{C}_6\text{H}_4(4)\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 \\ [2] \text{COO} \end{Bmatrix}$  Schmp.

190°, wird durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Dimethylanilin mit  $\text{ZnCl}_2$  erhalten. Ersetzt man bei dieser Reaction Phtalsäureanhydrid durch Phtalylchlorid, so entsteht zugleich eine isomere Verbindung, das sog. *Phtalgrün*, wahrscheinlich ein Phenylanthracenderivat (A. 206, 93).

Triphenylcarbinol-m-carbonsäure, Schmp. 161°, und Triphenylcarbinol-p-carbonsäure, Schmp. 200°, bilden sich bei der Oxydation von Diphenyl-m-tolylmethan und Diphenyl-p-tolylmethan mit Chromsäure in Eisessig, letztere auch durch Oxydation von p-Diphenylmethyl-benzaldehyd (S. 359) und von Triphenylmethan-p-carbonsäure (S. 360) (B. 16, 2369; 26, 3081).

Phenyl-p-tolylphtalid, aus Acetyl-o-benzoylbenzoësäure, Toluol und Aluminiumchlorid (B. 14, 1867). Isomere methyilirte Diphenylphtalide wurden durch Oxydation von Diphenyl-m- und -p-xylylmethan (S. 347) erhalten. Ditolylphtalid, Schmp. 116°.

**Carboxylderivate der Oxytriphenylcarbinole.** Von besonderer Bedeutung sind die Abkömmlinge des Phtalids mit zwei Phenolresten, die von Baeyer 1871 entdeckten sog. **Phtaleïne**, zu denen technisch werthvolle Farbstoffe gehören. Den Uebergang von dem Diphenylphtalid zu den Phtaleïnen bildet das:

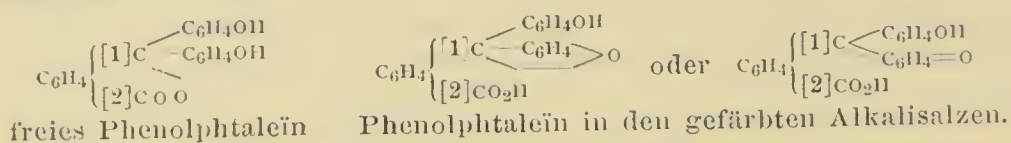
**Benzolphenolphtalid**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1] \text{C} \diagup \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \\ [2] \text{COO} \end{Bmatrix}$  Schmp. 155°, das aus o-Benzoylbenzoësäure, Phenol und Zinnchlorid entsteht (B. 13, 1608).

Benzolresorcinphtalid Schmp. 175°, Benzolpyrogallolphtalid Schmp. 189° (B. 14, 1859).

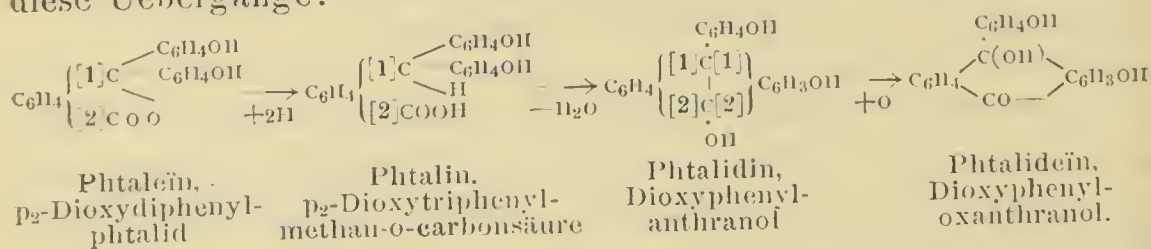
Die **Phtaleïne** entstehen durch Condensation von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) und Phenolen (2 Mol.) mit conc. Schwefelsäure, oder Zinnchlorid bei 120°, oder mit wasserfreier Oxalsäure bei 115°. Die mit zwei- und mehrwerthigen Phenolen gebildeten Phtaleïne erleiden meist Anhydridbildung durch Austritt von Wasser aus zwei Phenolhydroxylen, die an verschiedenen Benzolresten stehen (A. 212, 347). Auch bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol entsteht neben dem p<sub>2</sub>-Dioxydiphenylphtalid oder Phenolphtaleïn das Anhydrid des o<sub>2</sub>-Dioxydiphenylphtalids, das sog. *Fluoran*. Diese Phtaleïnanhydride, deren einfachstes das *Fluoran* ist, enthalten einen dem Xanthonring ähnlichen Ring.

Die freien Phtaleine sind meist farblose, krystallinische Körper, die sich in verdünnten Alkalien auflösen unter Bildung stark gefärbter Flüssigkeiten. Durch Säuren, selbst durch  $\text{CO}_2$ , werden die Phtaleine aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch Zusatz concentrirter Alkalilauge verschwinden die Färbungen, beim Verdünnen mit Wasser erscheinen sie wieder.

Um die Aehnlichkeit der Phtaleine mit den Aurinen oder Rosanilinen in der Formel hervortreten zu lassen, nimmt man an, dass zwar die freien farblosen Phtaleine den Lactonring enthalten, aber in ihren gefärbten Alkalisalzlösungen der Lactonring nicht mehr vorhanden ist, sondern das Methankohlenstoffatom und ein Sauerstoffatom sich mit dem einen Benzolrest in chinoïder Bindung befinden, eine Ansicht, die durch die Gewinnung des Phtaleinoxims (s. u.) gestützt wird:



Durch Reduction gehen die Phenolphthaleine in Oxytriphenylmethancarbonsäuren über, die sog. *Phtaline* (S. 360), aus denen sich durch conc. Schwefelsäure Oxyphenylanthranolabkömmlinge, die sog. *Phtalidine*, bilden. Durch Oxydation werden die Phtalidine in *Phtalideine* oder Oxyphenyloxanthranolabkömmlinge verwandelt. Am Beispiel des Phenolphthaleins veranschaulicht das folgende Schema diese Uebergänge:



**Phenolphthalein**,  $p_2$ -Phtalein,  $p$ -Dioxydiphenylphtalid  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$  (Constitution s. o.) schmilzt bei  $250^\circ$ , bildet aus Alkohol krystallisirt farblose, in Wasser fast unlösliche Krystallkrusten, die sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe lösen. Es dient als Indicator in der Alkalimetrie, namentlich zur Bestimmung von  $\text{CO}_2$  mittelst Baryt (B. 17, 1097). Es entsteht aus  $p_2$ -Diamidodiphenylphtalid mit salpetriger Säure, aus dem entsprechenden Phtalin (s. o.) durch Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft, oder mit Ferricyankalium oder Kaliumpermanganat, und wird durch Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol mit conc. Schwefelsäure oder Zinnchlorid bei  $115\text{--}120^\circ$  dargestellt. Als Nebenproduct entsteht hierbei das in Alkalilauge unlösliche  $o_2$ -Dioxydiphenylphtalidanhydrid (A. 202, 68). Durch Kochen mit Alkalilauge und Zinkstaub wird das Phtalein zu Phtalin (s. o. und S. 360) reducirt, beim Schmelzen mit Kali in  $p_2$ -Dioxybenzophenon und Benzoësäure gespalten.

Lactonabkömmlinge des Phenolphthaleïns: **Diacetylphenolphthaleïn**, Schmp. 143°. Phenolphthaleïnanilid  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \diagdown (C_6H_4.OH)_2 \\ [2]CONC_6H_5 \end{array} \right.$ , Schmp. 279° (B. 26, 3077). **Tetrabromphthaleïn**  $C_{20}H_{10}Br_4O_4$  schmilzt bei 220–230° unter Zersetzung.

Chinoïde Abkömmlinge des Phenolphthaleïns sind die gefärbten Alkalisalze, ferner das **Phenolphthaleïnoxim**  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \diagdown C_6H_4.OH \\ [2]CO_2H \end{array} \right.$  ein gelbes Krystallpulver, das bei 212° unter Zersetzung schmilzt und durch Einwirkung von Hydroxylamin auf eine alkalische Phenolphthaleïnlösung entsteht. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Oxim in p-Oxy-o-benzoylbenzoësäure und p-Amidophenol (B. 26, 172). **Tetrabromphthaleïnoxim** (B. 26, 2260).

**Fluoran**, *o*<sub>2</sub>-Phenolphthaleïnanhydrid  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \diagdown C_6H_4[2] \\ [2]COO \end{array} \right.$  Schmp. 173–175°, entsteht neben p<sub>2</sub>-Phenolphthaleïn bei der Condensation von Phtalsäureanhydrid und Phenol. Durch Reduction geht das Fluoran in Hydrofluoransäure (S. 360), durch Destillation über Zinkstaub in Diphenylenphenylmethan über (B. 25, 3586). **Anil**  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \diagdown (C_6H_4)_2O \\ [2]CON.C_6H_5 \end{array} \right.$ , Schmp. 242° (B. 27, 2793). **Tribromfluoran**  $C_{20}H_{19}Br_3O_3$ , Schmp. 298–300°, wird durch Einwirkung von PBr<sub>5</sub> auf Fluoresceïn erhalten und geht durch Reduction mit alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub in Hydrofluoransäure über (B. 25, 1388).

Als **Fluoresceïne** bezeichnet man die o-Phtaleïnanhydride, die durch Condensation von Phtalsäureanhydriden mit Resorcin entstehen und sich durch prachtvolle Fluorescenz, besonders ihrer alkalischen Lösungen, auszeichnen (Baeyer, A. 183, 1).

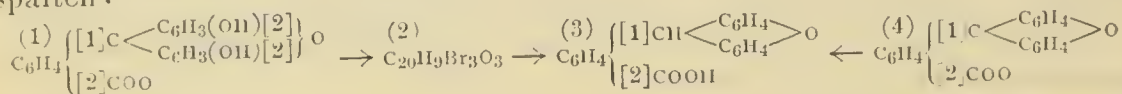
Phtalsäureanhydrid kann man auch durch die Anhydride aliphatischer Dicarbonsäuren ersetzen. Bernsteinsäure-, Maleïnsäure-, Citraconsäureanhydrid liefern mit Resorcin condensirt die entsprechenden Fluoresceïne; vgl. auch Naphtalsäure S. 405 (B. 15, 883; 18, 2864; 24, R. 763; 26, R. 542).

**Fluoresceïn**, **Resorcinphthaleïn**  $C_{20}H_{12}O_5$  wird durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid (2 Th.) mit Resorcin (7 Th.) für sich auf 200°, oder mit wasserfreier Oxalsäure (B. 17, 1079) auf 110–117° erhalten. Es bildet aus alkalischer Lösung gefällt gelbrothe Flocken  $C_{20}H_{14}O_6$ , die leicht Wasser verlieren und in  $C_{20}H_{12}O_5$  übergehen, das aus Alkohol, indem es sich mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz löst, als dunkelrothes Pulver gewonnen wird. Die alkalische Lösung ist dunkelroth, wird beim Verdünnen gelb und zeigt dann eine prachtvolle grüne Fluorescenz. Durch Reduction geht das Fluoresceïn in Fluorescin (S. 360), mit PCl<sub>5</sub> in Fluoresceïnchlorid, p<sub>2</sub>-Dichlorfluoran (s. Rhodamine S. 365) über (A. 183, 18).

Baeyer schrieb dem Fluoresceïn die Constitutionsformel  $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} [1]C \diagdown (C_6H_3OH)_2O \\ [2]COO \end{array} \right.$  zu. Man war anfangs geneigt anzunehmen, dass der



Phthalsäurerest die beiden m-Wasserstoffatome [5] in den Resorcinmolekülen ersetzt. R. Meyer wies nach, dass das Fluorescein ein Dioxyderivat des o-Phenolphthalein-anhydrids ist, dem er deswegen den Namen *Fluoran* (S. 363) gab, dass also der Phthalsäurerest jedenfalls zu je einer Hydroxylgruppe der Resorcinmoleküle in o-Stellung steht, zwischen diesen Hydroxylgruppen findet Anhydridbildung statt. R. Meyer wandelte das Fluorescein (1) mit  $\text{PBr}_5$  in Tribromfluoran (2) um, das ebenso wie Fluoran (4) selbst durch Reduction in Hydrofluoransäure (3) übergeht. Fluorescein und Fluoran enthalten einen dem Xanthonring nahestehenden Ring; in der That lässt sich die Hydrofluoransäure (S. 360) in Xanthon und Benzol spalten:



Die starke Färbung des Fluoresceins selbst veranlasste Beruthsen und nach ihm andere, dem freien Fluorescein und seinen gefärbten Abkömmlingen eine chinoide Constitution (s. Phenolphthalein) zuzuschreiben und von der Lactonformel des Fluoresceins nur die ungefärbten Verbindungen abzuleiten. Das Fluorescein und seine gefärbten Abkömmlinge sind durch diese Auffassung mit den Aurinen und Rosanilinen in Beziehung gebracht.

Schmilzt man Fluorescein mit Aetznatron, so zerfällt es in Resorcin und Monoresorcinphthalein oder Dioxybenzoylbenzoësäure, letztere giebt mit Brom in Eisessig Dibromdioxybenzoylbenzoësäure, die mit rauchender Schwefelsäure in Dibromxanthopurpurin übergeht und auch aus Eosin entsteht. Daraus folgt, dass das Monoresorcinphthalein 2,4-Dioxy-o-benzoylbenzoësäure ist, denn, wenn es 2,6-Dioxy-o-benzoylbenzoësäure wäre, so könnte eine Anthrachinoncondensation nicht stattfinden (Heller, B. 28, 314).

Lactonabkömmlinge des Fluoresceins: **Fluoresceinanilid**  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ . Dimethyläther des Anilids, farblos, Schmp.  $207^\circ$ , geht durch Kochen mit Schwefelsäure in farblosen Fluoresceindimethyläther, Schmp.  $198^\circ$ , über (B. 28, 396).

Chinoide Abkömmlinge des Fluoresceins: **Fluoresceincarboxylaethyläther**, Schmp.  $247^\circ$ , entsteht durch Oxydation von Fluoresceinaethyläther, Schmp.  $196^\circ$  (S. 360), und bildet grün schillernde Krystalle. Mit Alkoholat und Bromaethyl geht der Fluoresceincarboxylaethyläther in den bei  $159^\circ$  schmelzenden gefärbten **Diäethyläther** über, dunkelgelbe Nadeln. **Dimethyläther**, Schmp.  $208^\circ$ , aus Fluorescein mit methylalkoholischem Kali und Jodmethyl (B. 28, 396).

Substituirte Fluoresceine. Während das Fluorescein selbst als Farbstoff nicht brauchbar ist, kann man aus ihm durch Einführung von Halogenen und von Nitrogruppen Farbstoffe von auffallender Schönheit darstellen. Geht man dabei vom Fluorescein aus, so findet die Substitution in den Resorcinresten statt.

**Eosin**, *Tetrabromfluorescein*  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_4\text{O}_5$ , aus Fluorescein in Eisessig mit Brom. Gelbrothe Krystalle aus Alkohol. Kalium- und Natriumsalz bilden die wasserlöslichen Eosine des Handels, die Wolle und Seide prachtvoll roth färben, letztere mit gelbrother Fluorescenz (1873 Caro).

**Erythrosin**, *Tetrajodfluorescein*  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{I}_4\text{O}_5$ .

**Safrosin**, **Eosinscharlach**, *Dibromdinitrofluorescein*  $\text{C}_{20}\text{H}_8\text{Br}_2(\text{NO}_2)_2\text{O}_5$  entsteht aus Dinitrofluorescein mit Brom und aus Di- oder Tetrabromfluorescein mit Salpetersäure (A. 202, 68).

Um zu den im Phtalsäurerest substituirten Fluoresceïnen zu gelangen, condensirt man gechlorte Phtalsäureanhydride mit Resorcin (Noelting). Aus den gechlorten Fluoresceïnen stellt man die gleichzeitig in den Resorcinresten gebromten und gejodeten Fluoresceïne dar:

**Phloxine**, *Tetrabromdichlor- und Tetrabromtetrachlorfluoresceïn*  $C_{20}H_4Cl_4Br_4O_5$ , *Rose bengale*, *Tetrajodtetrachlorfluoresceïn*.

Auch *Brenzcatechin* (B. 22, 2197), *Hydrochinone*, *Orcine*, *Phloroglucin* hat man mit Phtalsäureanhydrid condensirt.

**Pyrogallolphtaleïn**, **Galleïn**  $C_{20}H_{10}O_7$  entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Pyrogallussäure auf 200°. Grün schillernde Krystalle, die sich in Alkohol und in Alkalien mit dunkelrother Farbe lösen, ein Alkaliüberschuss färbt die Lösung blau. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Galleïn in **Coeruleïn** (A. 209, 249).

**Rhodamine** nennt man die Phtaleïne des m-Amidophenols und seiner Abkömmlinge; sie sind ähnlich wie das Fluoresceïn constituirte prachtvolle rothe Farbstoffe. Das einfachste Rhodamin entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid und m-Amidophenolchlorhydrat mit conc. Schwefelsäure auf 190° (B. 21, R. 682).

Weit stärker gefärbt als das Chlorhydrat, dieses einfachsten Rhodamins, sind die alkylirten Rhodamine, die 1) durch Erhitzen des einfachen Rhodaminchlorhydrats mit Alkyljodiden, 2) leichter durch Condensation von alkylirten und phenylirten m-Amidophenolen mit Phtalsäureanhydrid (B. 21, R. 682, 920; 22, R. 788), 3) durch Erhitzen von Fluoresceïnchlorid, Schmp. 252°, dem Einwirkungsproduct von  $PCl_5$  auf Fluoresceïn, mit Dialkylaminen (B. 22, R. 625, 789) erhalten werden. Anisoline, Alkyläther der Rhodamine (?) s. B. 25, R. 866. Succinrhodamin, aus Bernsteinsäureanhydrid und m-Amidophenol (B. 23, R. 532).

Was über die Constitution des Fluoresceïns bemerkt wurde, gilt auch für die Rhodamine. Man kann die Namengebung der Fluoresceïne und Rhodamine einheitlich gestalten, wenn man die Körper mit der Atom-

gruppe  $-C \begin{smallmatrix} \swarrow C_6H_4 \\ \searrow C_6H_3=O \end{smallmatrix} O$  als *Fluorone*, diejenigen mit der Atomgruppe  $-C \begin{smallmatrix} \swarrow C_6H_4 \\ \searrow C_6H_3=NH \end{smallmatrix} O$  als *Fluorime* bezeichnet (B. 27, 2987).

#### IV. Diphenylaethangruppe.

Vom Diphenylmethan leiten sich homologe Reihen, abgesehen von der Substitution in den Benzolresten, einmal dadurch ab, dass H-Atome des Methanrestes durch Alkylgruppen ersetzt werden: Diphenylmethyl-, Diphenyldimethyl-, Diphenylaethyl-, Diphenylpropylmethan u. s. w., andererseits dadurch, dass sich zwischen die beiden Benzolreste neue C-Atome einschieben:  $\omega,\omega$ -Diphenylaethan oder Dibenzyl,  $\omega,\omega$ -Diphenylpropan,  $\omega,\omega$ -Diphenylbutan,  $\omega,\omega$ -Diphenylpentan u. s. w. Eine scharfe Gliederung gestattet die ungleichmässige experimentelle Ausarbeitung des Stoffes nicht. Es ist im Folgenden die Gruppe des as-Diphenylaethans oder Diphenylmethylmethans vorangestellt, deren Glieder sich im Verhalten an das Diphenylmethan und dessen Derivate



anschliessen, daneben aber in mannigfachen genetischen Beziehungen zur Dibenzylgruppe stehen; vgl. Benzilsäure, Diphenylacetaldehyd, Stilben, Tolan. Darauf folgt die wichtige Gruppe des Dibenzyls oder sym. Diphenylaethans, weiterhin die  $\omega,\omega$ -Diphenylpropan-, -butan-, -pentan-, -hexangruppe. Mit den Grundkohlenwasserstoffen der einzelnen Gruppen sind die in den Benzolresten oder in der Seitenkette alkyl- oder phenylsubstituirtten Abkömmlinge verknüpft, auf die gesättigten folgen jeweilig die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

A. **as-Diphenylaethanderivate** entstehen allgemein durch Condensation von Aldehyd, gechlorten Aldehyden, Glyoxylsäure u. a. mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen oder tertiären Anilinen, ähnlich wie Diphenylmethane (S. 338) sich mittelst Methylal, Methylenjodid u. s. w. bilden:  $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{C}_6\text{H}_6 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Durch Oxydation geben alle hierher gehörigen Substanzen Benzophenon oder dessen Derivate.

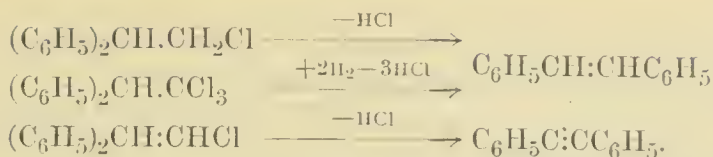
**as-Diphenylaethan**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_3$ , Sdep.  $269^\circ$  ( $145^\circ$  bei 13 mm), entsteht aus Benzol und Paraldehyd mit gekühlter Schwefelsäure, ferner aus Aethylidenchlorid  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$ , s-Bromaethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCH}_3$  oder Styrol mit Benzol und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ . Durch Chromsäuremischung wird das as-Diphenylaethan unter Abspaltung der Methylgruppe zu Benzophenon (S. 341) oxydirt; Einwirkung von Aluminiumchlorid s. B. 27, 3238. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird das as-Diphenylaethan nicht in den Benzolresten, sondern in der Seitenkette nitriert: es entstehen Diphenylaethylen-glycolmononitrit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{ONO}$ , Schmp.  $100^\circ$ , Diphenylvinylnitrit  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}\cdot\text{ONO}$ , Schmp.  $86^\circ$ , und ein bei  $148\text{--}149^\circ$  schmelzendes Dininitrit, das vielleicht ein Diphenylaethylenabkömmling ist. Die drei Verbindungen besitzen ein grosses Krystallisationsvermögen, sie bilden gelbe Krystalle und gehen bei der Oxydation in Benzophenon über (A. 233, 330).

**as-Phenolphenvylaethan**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ , Schmp.  $58^\circ$ , entsteht aus Phenol und Styrol mittelst Schwefelsäure; ähnlich verhalten sich die homologen Phenole, Naphtole u. s. w. gegen Styrol (B. 24, 3891). **as-Diphenolaethan**  $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{CHCH}_3$ , Schmp.  $122^\circ$ , aus Aldehyd mit Phenol (B. 19, 3009).

**as-Diphenylmonochloraethan**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ , Ocl, **Diphenyldichloraethan**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCHCl}_2$ , Schmp.  $80^\circ$ , **Diphenyltrichloraethan**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCCl}_3$ , Schmp.  $64^\circ$ , bilden sich aus Mono-, Di- und Trichloracetaldehyd (Chloral) mit Benzol und Schwefelsäure. Mit Alkali entstehen aus diesen Substanzen durch HCl-Abspaltung:

**as-Diphenylaethylen**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH:CH}_2$ , Schmp.  $40^\circ$ , Sdep.  $277^\circ$ , welches auch aus as-Dibromaethylen  $\text{CBr}_2\text{CH}_2$  mit Benzol und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  gewonnen wird, **Diphenylmonochloraethylen**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:CHCl}$ , Schmp.  $42^\circ$ , Sdep.  $298^\circ$ , und **Diphenyldichloraethylen**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:CCl}_2$ , Schmp.  $80^\circ$ , Sdep.  $316^\circ$ , das sich auch unter den Condensationsproducten von Chloral mit Benzol durch Aluminiumchlorid findet (B. 26, 1955). Erhitzt man das Diphenylmonochloraethan für sich, so entsteht unter gleichzeitiger HCl-Abspaltung und Umlagerung: *Stilben* (S. 368). Ähnlich entsteht durch Behandlung von Diphenyltrichloraethan mit Zinkstaub und Alkohol Stilben durch Reduction und Umlagerung. Aus Diphenylmonochloraethylen entsteht beim Erhitzen mit Natriumäthylatlösung, neben **Diphenylvinylaethyläther**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:CHOC}_2\text{H}_5$ , durch Umlagerung *Tolan* (S. 369):





Diese Umlagerungsreactionen sind auch auf eine Reihe substituierter Diphenylmono- und -trichloräthane und Diphenylmonochloräthylene ausgedehnt worden (A. 279, 319; B. 26, R. 270).

Der Diphenylvinyläther giebt durch Verseifen mit Eisessig und Salzsäure statt des Diphenylvinylalkohols den Diphenylacetaldehyd  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}.\text{CHO}$ , Sdep. 168—172° (28 mm), Oxim, Schmp. 120°, der sich indessen in mancher Beziehung den Oxymethylenverbindungen (I, 283, II, 312) analog verhält, z. B. giebt er durch Oxydation nicht die Säure, sondern unter Abspaltung der CHO Gruppe Benzophenon (B. 24, 1780; 25, 1781). Der Diphenylacetaldehyd entsteht auch aus den Hydrobenzoinen durch wasserentziehende Mittel neben deren Anhydriden (S. 370):



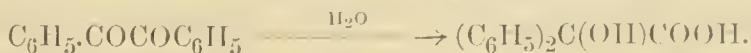
durch eine den eben angeführten Umlagerungen der *as*-Diphenylchloräthane und -äthylene entgegengesetzte Atomverschiebung, welche an die Pinakolinumlagerung der Pinakone (I, 292) erinnert (vgl. Benzilsäureumlagerung).

Diphenylelessigsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCOOH}$ , Schmp. 146°, entsteht aus ihrem Nitril, sowie durch Reduction von Benzilsäure mit HJ-Säure und Phosphor in Eisessiglösung (A. 275, 84). Methylester, Schmp. 60°, Äthylester, Schmp. 58°. Durch Oxydation bildet die Säure Benzophenon, durch Erhitzen mit Natronkalk: Diphenylmethan.

Diphenylelessigsnitril  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCN}$ , Schmp. 72°, Sdep. 184° (12 mm), wird synthetisch aus Diphenylbrommethan mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  und durch Condensation von Mandelsäurenitril  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CN}$  und Benzol mittelst Zinn-tetrachlorid gewonnen (B. 25, 1615). Der Wasserstoff der CH Gruppe lässt sich leicht durch den Benzylrest, aber nur schwierig durch Alkylreste ersetzen (A. 275, 87). Durch Einwirkung von Jod auf die Natriumverbindung entsteht Tetraphenylbernsteinsäurenitril (S. 376).

Tetranitrodiphenylelessigsäure  $[(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CHCOOH}$  wird in Form ihres Äthylesters, Schmp. 154°, aus Dinitrophenylacetessig- oder -malonsäureester (S. 256, 257) mit *o,p*-Dinitrobrombenzol unter Verdrängung der  $\text{COCH}_3$ -bez.  $\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppe erhalten und entsteht auch direct durch Einführung des Dinitrophenylrestes in Dinitrophenylessigester (S. 202). Der Ester bildet mit Kalium und Natrium metallglänzende Salze, die sich in Alkohol und Wasser mit dunkelblauer Farbe lösen; vgl. das ähnliche Verhalten von Tetranitrodiphenylmethan  $[(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3]_2\text{CH}_2$  und Trinitrotriphenylmethan  $(\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{CH}$  (S. 339, 348) (B. 21, 2476).

Benzilsäure, Diphenylglycolsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ , Schmp. 150°, entsteht aus Diphenylelessigsäure mit Brom und Wasser und durch eine intramolekulare Atomverschiebung aus Benzil beim Erwärmen mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit KOH. Man stellt sie am besten dar durch Kochen von Benzoin (S. 371) mit wässrigem Kali unter Durchleiten von Luft als Oxydationsmittel (B. 19, 1868) (vgl. I, 46, 311):



Durch Erhitzen über ihren Schmp. färbt sich die Benzilsäure blut-

roth und löst sich mit derselben Farbe in conc. Schwefelsäure; durch die Einwirkung von kalter conc. Schwefelsäure auf die Benzilsäure bilden sich Abkömmlinge des Diphenylendiphenylaethans (S. 414).

Mit HJ und Phosphor wird die Benzilsäure zu Diphenylessigsäure reducirt, beim Destilliren des Baryumsalzes bildet sie Benzhydrol (S. 340), durch Oxydation Benzophenon.

Aehnlich wie die Benzilsäure bilden sich Anisilsäure  $(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ , Cuminilsäure  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$ , Hexamethoxybenzilsäure  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2]_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$  aus den entsprechenden Benzilen (S. 373).

Homolog mit der Diphenylessigsäure ist die  $\beta,\beta$ -Diphenylpropionsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$ , Schmp.  $149^\circ$ , welche durch Anlagerung von Benzol an Zimmtsäure mittelst Schwefelsäure in ähnlicher Weise wie Phenolphenylaethan aus Styrol und Phenol (S. 366) entsteht. Sie wird durch weitere Einwirkung von Schwefelsäure zu  $\gamma$ -Phenylhydrindon (S. 384) condensirt. Ebenso wie die Diphenylpropionsäure werden Phenyltolyl-, Phenylxylyl-propionsäure u. a. gewonnen (B. 26, 1579). Durch Oxydation mit Permanganat geben diese Säuren Benzophenon, Phenyltolylketon, Phenylxylylketon u. s. f.

**Triphenylessigsäure**  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  ist eine sehr schwache Säure, die bei  $264^\circ$  u. Zers. in Triphenylmethan und  $\text{CO}_2$  schmilzt; sie ist mit den früher beschriebenen Triphenylmethancarbonsäuren (S. 359, 360) isomer. Sie entsteht aus Trichloressigsäure mit Benzol und Aluminiumchlorid, ferner durch Leiten von  $\text{CO}_2$  über Triphenylmethanalkalium (S. 347) bei  $200^\circ$ . Man stellt sie am besten aus ihrem Nitril  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{CN}$ , Schmp.  $127^\circ$ , dar, das aus Triphenylchlor- oder -brommethan (S. 349) mit  $\text{Hg}(\text{CN})_2$  (A. 194, 260) oder durch Entamidiren des Hydrocyanpararosanilins (B. 26, 2225) gewonnen wird.  $p_3$ -Triamidotriphenylessigsäurenitril, *Hydrocyanpararosanilin* wird aus den Pararosanilinsalzen durch Erwärmen mit Alkohol und Cyankalium gewonnen, ebenso entsteht aus den Rosanilinsalzen das *Ihydrocyanrosanilin*. Die Chlorhydrate dieser Hydrocyanverbindungen zerfallen beim Erhitzen in HCl, HCN und die Rosanilinsalze.

**B. Sym. Diphenylaethangruppe:** **Dibenzyl**, sym. *Diphenylaethan*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $52^\circ$ , Sdep.  $284^\circ$ , entsteht 1) aus Benzylchlorid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$  mit Na oder Kupfer; 2) aus Aethylenchlorid oder  $\omega$ -Chloräthylbenzol (A. 235, 155) mit Benzol und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ; 3) aus seinen sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, Benzoin u. a., sowie aus den ungesättigten Kohlenwasserstoffen Stilben und Tolan durch Reduction mit HJ-Säure.

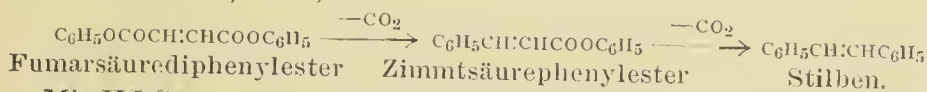
Beim Erhitzen auf  $500^\circ$  bildet das Dibenzyl: Stilben und Tolan (s. auch Phenanthren S. 410); durch Oxydation mit  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{KMnO}_4$  wird es sogleich in Benzoësäure übergeführt. Durch Nitriren von Dibenzyl entstehen zwei Dinitrodibenzyle; das  $p,p$ -Dinitrodibenzyl, Schmp.  $179^\circ$ , bildet sich auch aus  $p$ -Nitrobenzylchlorid mit Zinnchlorür (A. 238, 273; B. 20, 909).

Homologe des Dibenzyls, wie  $\alpha,\beta$ -Phenyltolylpropan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ ,  $\alpha,\beta$ -Phenylxylylpropan entstehen durch Anlagerung der homologen Benzole an Styrol (S. 261) (B. 23, 3269). Diphenyldimethylaethan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $123^\circ$ , entsteht aus  $\beta$ -Halogenaethylbenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHXCH}_3$  mit Natrium oder Zinkstaub (B. 26, 1710).

**Stilben**, **Toluylen**, sym. *Diphenylaethylen*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $124^\circ$ , Sdep.  $306^\circ$ , krystallisirt in grossen glänzenden ( $\sigma\tau\iota\lambda\beta\epsilon\upsilon\tau$ ,



glänzen), monoklinen Blättern oder Prismen. Es entsteht bei einer grossen Reihe von Reactionen und gehört zu den schon längere Zeit bekannten aromatischen Substanzen (Laurent 1844). Es bildet sich 1) durch Destillation von Benzylsulfid und Benzyldisulfid; 2) durch Erhitzen von polymerem Thiobenzaldehyd (S. 174) auf  $150^{\circ}$  oder Destillation von Trithiobenzaldehyd mit Cu (B. **25**, 600); 3) aus Benzaldehyd oder Benzalchlorid mit Na; 4) aus gechlorten asymm. Diphenylaetherderivaten, wie  $(C_6H_5)_2CH.CH_2Cl$  (S. 366),  $(C_6H_5)_2CH.CCl_3$ , durch Erhitzen oder mittelst Zinkstaub unter Unlagerung (B. **7**, 1409; J. pr. **47**, 44); 5) aus Stilbendihalogeniden mit Cu oder KSH (B. **24**, 1776) oder CNK (B. **11**, 1219); bemerkenswerth ist ferner 6) die Bildung von Stilben durch Destillation von Fumar- oder Zimmtsäurephenylester (B. **18**, 1945):



Mit HJ-Säure erlitzt bildet Stilben: Dibenzyl; Halogene addiren sich unter Bildung von Stilbendihalogeniden, Halogenwasserstoffestern der Hydrobenzoïne (S. 370). Durch Chromsäure wird Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet. Durch mehrstündiges Erhitzen des Stilbens mit Schwefel auf  $250^{\circ}$  wird es in Thionessal, Tetraphenylthiophen (s. d.), übergeführt. Beim Glühen liefert es Phenanthren (S. 410).

Im Benzolrest substituirte Stilbene werden aus substituirten Benzyl- und Benzalchloriden gewonnen; so entsteht aus o-Chlorbenzalchlorid mit Cu: o,o-Dichlorstilben  $(ClC_6H_4.CH)_2$ , Schmp.  $97^{\circ}$ , aus Chlornitrobenzylchlorid mit alkoholischem Kali Dichlordinitrostilben, Schmp.  $294^{\circ}$  (B. **25**, 79; **26**, 640). Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf o- und p-Nitrobenzylchlorid entstehen je zwei physikalisch isomere o,o-Dinitrostilbene, Schmp.  $126^{\circ}$  und  $196^{\circ}$ , und p,p-Dinitrostilbene, Schmp.  $210-216^{\circ}$  und  $280-284^{\circ}$  (B. **21**, 2072; **23**, 1959; **26**, 2232). Das hochschmelzende Hauptproduct giebt durch Reduction p,p-Diamidostilben, Schmp.  $227^{\circ}$ , dessen Disulfosäuren durch Diazotiren und Combiniren mit Phenol eine Tetrazoverbindung, das *Brillantgelb*, liefert. Das Monoäthylderivat des letzteren:  $CHC_6H_3(SO_3H)N:NC_6H_4OH$  bildet den substantiven Baumwoll-Farbstoff *Chryso-phenin* (B. **27**, 3357). Weitere Farbstoffe s. B. **22**, R. 311 (vgl. a. Benzidin-farbstoffe S. 334). o,o-Dioxystilben, Schmp.  $92^{\circ}$ , entsteht neben andern Producten aus Salicylaldehyd beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig (B. **24**, 3175).

**Tolan**, *Diphenylacetylen*  $C_6H_5C:CC_6H_5$ , Schmp.  $60^{\circ}$ , entsteht aus Stilbendibromid beim Kochen mit alkoholischem Kali, ferner neben Diphenylvinyläther (S. 366) aus as-Diphenylchloraethylen  $(C_6H_5)_2C:CHCl$  mit Natriumalkoholat.

Glatter verläuft nach der letzteren Methode die Bildung substituierter Tolane: Dimethyltolan, Schmp.  $136^{\circ}$ , Dimethoxytolan, Schmp.  $145^{\circ}$ , entstehen aus Ditolyl- und Dianisylchloraethylen (A. **279**, 324). o,o-Dichlortolan, Schmp.  $89^{\circ}$ , aus o,o-Dichlorstilbendichlorid.

Die Tolane addiren 2 und 4 Halogenatome und geben Tolandi- und -tetrachloride (S. 374); durch Einwirkung von Eisessig und Schwefelsäure nehmen sie die Elemente des Wassers auf unter Bildung von Desoxybenzoïnen (S. 371) (vgl. I, 91).



## 1. Alkohole und Ketone des Dibenzyls:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
Stilbenhydrat, Desoxybenzoïn, Hydrobenzoïn,			Benzoïn,	Benzil.

**Stilbenhydrat, Toluylenhydrat**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $62^\circ$ , entsteht durch Reduction mit Natriumamalgam aus

**Desoxybenzoïn, Benzylphenylketon**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $60^\circ$ , Sdep.  $314^\circ$ . Es wird durch Destillation von  $\alpha$ -toluylsäurem mit benzoë-säurem Kalk, aus  $\alpha$ -Toluylsäurechlorid mit Benzol und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , durch Reduction von Benzoïn mit Zink und Salzsäure (B. **21**, 1296), von Chlorobenzil und von Benzil (B. **26**, R. 585) mit HJ-Säure, ferner durch Erhitzen von Monobromstilben (S. 375) mit Wasser auf  $180$ – $190^\circ$  erhalten. Ein H-Atom der Methylengruppe des Desoxybenzoïns kann leicht durch Na und Alkyle vertreten werden, nicht aber das zweite (B. **21**, 1297; **23**, 2072). Methyl-, Isobutyl-, Cetyl-desoxybenzoïn schmelzen bei  $58^\circ$ ,  $78^\circ$ ,  $76^\circ$  (B. **25**, 2237). Oxim Schmp.  $98^\circ$ ; das mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  entstehende Isonitroso-desoxybenzoïn ist identisch mit  $\alpha$ -Benzilmonoxim (S. 372). Durch Reduction mit HJ-Säure bildet Desoxybenzoïn Dibenzyl, s. auch Stilbenhydrat.

Durch Nitriren von Desoxybenzoïn entsteht o-Nitrodesoxybenzoïn  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ , das durch Reduction  $\alpha$ -Phenylindol  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$  liefert. Desoxytoluoin  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ , Desoxyanisoin  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$  entstehen aus den entsprechenden Tolanen (A. **279**, 335, 339) (S. 369). Durch Einwirkung von  $\text{CSCl}_2$  oder  $\text{CS}_2$  und Kalilauge auf Desoxybenzoïne entstehen die sog. Desaurine, welche feurig goldgelbe Krystalle bilden und sich in Schwefelsäure mit violettblauer Farbe lösen. Die Constitution dieser Verbindungen ist noch nicht erkannt, das einfachste Desaurin hat die Zusammensetzung  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}(\text{CS})\text{C}_6\text{H}_5$  (B. **25**, 1731, 2239).

**Hydrobenzoïn, Toluylenglycol**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH(OH)CH(OH)C}_6\text{H}_5$  besitzt zwei asymmetrische C-Atome und tritt in zwei optisch inactiven Modificationen (A. **259**, 100) auf: Hydrobenzoïn, Schmp.  $134^\circ$ , und Isohydrobenzoïn, Schmp.  $119^\circ$ . Beide entstehen neben Benzylalkohol aus Benzaldehyd mittelst Zink und Salzsäure oder Natriumamalgam, ferner aus Stilbenbromid oder -chlorid, wenn man diese mit essigsäurem oder benzoësaurem Silber in die Ester überführt und letztere mit alkoholischem  $\text{NH}_3$  verseift. Mit essigsäurem Kali entsteht hauptsächlich Isohydrobenzoïn, mit oxalsaurem Silber Hydrobenzoïn. Neben wenig Isohydrobenzoïn entsteht Hydrobenzoïn durch Reduction von Benzoïn mit Na-amalgam (Darstellungsmethode) (A. **248**, 36). Hydrobenzoïn ist in Wasser schwer löslich, krystallisirt in rhombischen Tafeln, sublimirt unzersetzt, sein Diacetylesther, Schmp.  $134^\circ$ , entsteht auch aus Benzaldehyd und Acetylchlorid mit Zinkstaub (B. **16**, 636). Isohydrobenzoïn ist in Wasser leichter löslich und krystallisirt daraus in krystallwasserhaltigen, schnell verwitternden Prismen, sein Diacetylesther ist dimorph, Blättchen Schmp.  $118^\circ$ , Prismen Schmp.  $106^\circ$ . Durch Einwirkung von Schwefelsäure oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  entstehen aus beiden Hydrobenzoïnen neben Diphenylacetaldehyd  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CHO}$  (S. 367) dimolekulare Anhydride  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}-\text{O}-\text{CHC}_6\text{H}_5$  (?) Schmp.  $132^\circ$  und  $102^\circ$ . Mit  $\text{CrO}_3$  oder  $\text{KMnO}_4$  geben beide Hydrobenzoïne: Benzaldehyd, mit Salpetersäure: Benzoïn (B. **24**, 1776). Durch  $\text{PBr}_5$  entsteht aus beiden dasselbe Stilbendibromid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}\cdot\text{CHBrC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $237^\circ$ , welches auch aus Stilben und Dibenzyl mit Brom erhalten wird und mit alkoholischem Kali Monobromstilben (S. 374) und weiterhin Tolan

(S. 369) liefert. Mit  $\text{PCl}_5$  bilden beide Hydrobenzoïne  $\alpha$ - und  $\beta$ -**Stilbendichlorid**. Schmp.  $192^\circ$  und  $93^\circ$ ; die  $\alpha$ -Verbindung entsteht auch aus Stilben mit Chlor in Chloroformlösung. Durch Erhitzen auf  $200^\circ$  geht die  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Verbindung über.

**Diphenyloxaethylamin**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $161^\circ$ , entsteht durch Reduction von Benzoïnoxim (s. u.); ein isomeres **Isodiphenyloxaethylamin**, Schmp.  $128^\circ$ , wird aus den Condensationsproducten von Glycoll mit Benzaldehyd erhalten und durch  $\text{N}_2\text{O}_3$  in Isöhydrobenzoïn übergeführt (B. **28**, 1866, 2524). **Diphenylaethylendiamin**, *Stilbendiamin*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $91^\circ$ , bildet sich durch Reduction von Benzildioxim mit Na und Alkohol (B. **26**, R. 198).

Das Diesoanhydrid eines o,o-Dioxyhydrobenzoïns  $\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{O}$  wird durch Reduction von Salicylaldehyd mit Zinkstaub und Eisessig in zwei Modificationen, Schmp.  $68^\circ$  und  $114^\circ$ , gewonnen (B. **24**, 3175).

**Benzoïn**, *o*-Oxybenzylphenylketon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $134^\circ$ , entsteht durch Oxydation der Hydrobenzoïne mit Salpetersäure sowie durch Condensation zweier Mol. Benzaldehyd mittelst Cyankali in wässrig-alkoholischer Lösung.

Diese Reaction (Theoretisches s. B. **25**, 293; **26**, 60) lässt sich auch auf andere aromatische Aldehyde übertragen; die so entstehenden Ketonalkohole, wie Anisoïn  $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , Cuminoïn u. s. w. aus Anisaldehyd, Cuminol (vgl. auch Furfurol, Phenylglyoxal), reduciren Fehling'sche Lösung, wobei sie zu den entsprechenden Benzilen oxydirt werden.

Durch Chromsäure wird das Benzoïn zu Benzaldehyd und Benzoëssäure, durch  $\text{HNO}_3$  zu Benzil oxydirt, durch nascirenden Wasserstoff zu Hydrobenzoïn reducirt. Beim Kochen mit alkoholischem Kali entsteht Hydrobenzoïn und Benzil, leitet man jedoch gleichzeitig Luft hinzu, so entsteht hauptsächlich Benzil, das weiterhin umgelagert wird in Benzilsäure (S. 367).

**Benzoïnhydrazon**, Schmp.  $75^\circ$  (J. pr. Ch. **52**, 124): **Phenylhydrazon**, Schmp.  $158^\circ$  und  $106^\circ$  (B. **28**, R. 788); **Oxim**, Schmp.  $152^\circ$ . Durch Alkohole mit HCl wird das Benzoïn alkylirt: **Methylbenzoïn**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OCH}_3)\text{COC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $50^\circ$ , **Aethylbenzoïn**, Schmp.  $62^\circ$  (B. **26**, 2412).

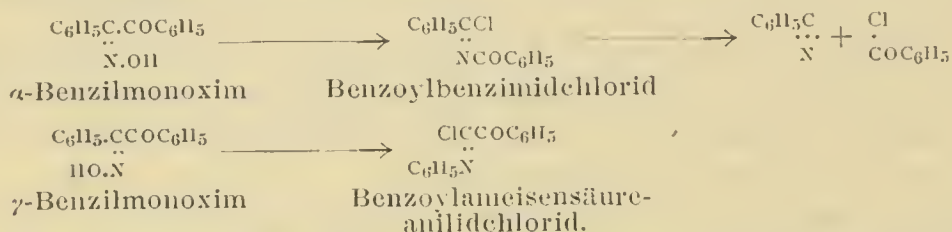
Der Bromwasserstoffester des Benzoïns: **Desylbromid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCOC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $55^\circ$ , entsteht aus Desoxybenzoïn (s. u.) mit Brom und giebt mit Anilin **Desylanilid**, *Benzoïnanilid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $99^\circ$ , das auch durch Erhitzen von Anilin mit Benzoïn entsteht; beim Erhitzen mit HCl-Anilin auf  $160^\circ$  entsteht dagegen: **Benzoïnanilanilid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $125^\circ$ , mit Anilin und Chlorzink bei höherer Temperatur: *Diphenylindol*  $\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (B. **26**, 1336, 2640). Mit o-Diaminen condensirt sich das Benzoïn zu *Dihydrochinoxalin*-, mit Harnstoffen und Thioharnstoffen (A. **248**, 8) zu *Glyoxalin*-, mit Säurenitrilen zu *Oxazolderivaten* (s. d.). Ueber Condensationsproducte des Benzoïns mit Aceton s. B. **26**, 65, mit Acetophenon S. 378.

**Benzil**, **Dibenzoyl**, *Diphenylglyoxal*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $90^\circ$ , Sdep.  $347^\circ$ , schöne gelbe Prismen, ist das am leichtesten zugängliche  $\alpha$ -Diketon; es entsteht aus Stilbenbromid beim Kochen mit Wasser und Silberoxyd und wird aus Benzoïn durch Erwärmen



mit conc. Salpetersäure gewonnen. Das Osazon  $(C_6H_5)_2C_2(NNHC_6H_5)_2$  Schmp.  $225^0$ , giebt durch Erhitzen Triphenylosotriazol (A. 232, 230; B. 26, R. 193). Durch Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei isomere Monoxime,  $\alpha$ - Schmp.  $134^0$ ,  $\gamma$ - Schmp.  $113^0$ .

Mit HCl und Eisessig, durch Erhitzen auf den Schmelzpunkt, oder Erhitzen mit Alkohol auf  $100^0$  geht das  $\alpha$ - in  $\gamma$ -Monoxim über; ersteres bildet mit Hydroxylamin  $\alpha$ -, letzteres  $\gamma$ -Benzildioxim (B. 22, 540, 709); über das Verhalten gegen Phenylhydrazin vgl. B. 26, 792, R. 52. Beim Erhitzen zerfallen beide Monoxime in Benzonitril und Benzoësäure. Interessant ist das Verhalten der Benzilmonoxime bei der sog. Beckmann'schen Oximumlagerung mittelst  $PCl_5$ :  $\alpha$ -Monoxim liefert dabei Benzoylbenzimidchlorid, das leicht in Benzonitril und Benzoylchlorid zerfällt,  $\gamma$ -Monoxim dagegen Benzoylameisensäureanilidchlorid:



Es hat also im ersten Fall der Hydroxylrest mit dem Phenylrest, im zweiten mit dem Benzoylrest den Platz gewechselt, woraus man die oben angenommene Configuration der Monoxime gefolgert hat.

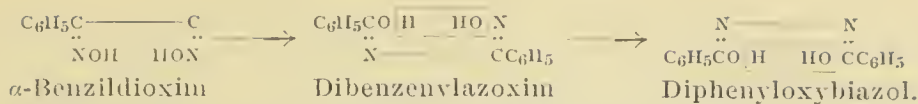
Durch Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf Benzil entstehen zwei Benzildioxime,  $\alpha$ - Schmp.  $237^0$ ,  $\beta$ - Schmp.  $207^0$ ; ein drittes  $\gamma$ -Dioxim, Schmp.  $163^0$ , entsteht aus  $\gamma$ -Benzilmonoxim. Am beständigsten ist das  $\beta$ -Dioxim, in welches die beiden anderen leicht übergehen. Unter bestimmten Bedingungen (A. 274, 33) lagert sich das  $\gamma$ - in  $\alpha$ -Dioxim um.

Mit Säureanhydriden entstehen drei verschiedene Ester: Benzildioximdiacetate,  $\alpha$ - Schmp.  $148^0$ ,  $\beta$ - Schmp.  $124^0$ ,  $\gamma$ - Schmp.  $114^0$ ; während  $\alpha$ - und  $\beta$ -Diacetat mit Natronlauge zu den Oximen verseift werden, giebt  $\gamma$ -Acetat damit das Anhydrid  $\begin{array}{c} C_6H_5C \quad N \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5C \quad N \end{array} > O$ , *Diphenylfuran* (s. d.), das auch aus allen drei Dioximen durch  $H_2O$ -Abspaltung entsteht; durch Oxydation mit alkalischem Ferridcyankalium geben alle drei Dioxime das Hyperoxyd  $\begin{array}{c} C_6H_5C - N - O \\ \quad \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_5C = N - O \end{array}$ , Schmp.  $114^0$ , das beim raschen Destilliren in 2 Mol. Phenylecyanat zerfällt.

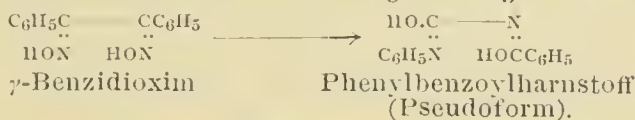
Ein geschlossenes Bild giebt auch hier das Verhalten der drei Dioxime bei der Beckmann'schen Umlagerung, welche durch die Annahme, dass die Oximhydroxyle stets mit den nächstliegenden Atomgruppen die Plätze wechseln, zu einem Formelausdruck der vorliegenden Isomerie führt (A. 274, 1):

I.  $\alpha$ -Benzildioxim liefert mit  $PCl_5$  unter Platzwechsel erst des einen und dann auch des anderen Hydroxyls Chloride, welche in die Anhydride: *Dibenzenylazoxim* (s. d.) und *Diphenyloxybiazol* (s. d.) übergeführt werden können, deren Hydrate der Uebersichtlichkeit wegen im folgenden Schema angedeutet sind:





II.  $\gamma$ -Benzildioxim liefert in erster Phase ebenfalls Dibenzenvlazoxim, durch zweimaligen Platzwechsel aber *Phenylbenzoylharnstoff*:



III.  $\beta$ -Dioxim liefert durch zweimaligen Platzwechsel *Oxanilid*:

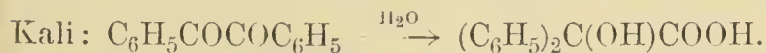


Nicht in Uebereinstimmung mit dieser Configuration der Dioxime ist der leichte Uebergang des  $\gamma$ -Diacetats in das Furazan, den man eher von dem  $\alpha$ -Diacetat erwarten sollte.

Bemerkenswerth ist die Analogie der Benzildioxime mit den Osazonen des Dioxobernsteinsäureesters (I, 508). Auch die letzteren treten in drei Isomeren auf, von denen eines stabil, die beiden anderen labil sind, so dass die Annahme der gleichen Isomerieursache für beide Fälle nicht ausgeschlossen ist (B. 28, 64).

Beim Erhitzen mit Anilin auf  $200^0$  liefert Benzil: Benzilmonanil  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $106^0$ , bei Zugabe von  $\text{P}_2\text{O}_5$ : Benzildianil  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{C}(\text{NC}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $142^0$  (B. 25, 2600; 26, R. 700). Als  $\alpha$ -Diketon ist Benzil besonders zur Bildung heterocyclischer Ringe befähigt. Mit Aethylendiamin condensirt es sich zu einem *Dihydropyrazin*-derivat, mit Orthodiaminen zu *Chinoxalinen*, mit  $\alpha$ -Amidodiphenylamin zu einer sog. *Stilbazoniumbase* (s. d.), mit Harnstoffen und Thioharnstoffen zu sog. *Ureinen* und *Diureinen*, mit Semicarbazid zu *Oxydiphenyltriazin* u. a. m. Durch Reduction mit HJ-Säure wird es in Desoxybenzoïn übergeführt, durch Chromsäure zu Benzoësäure oxydirt. Beim Stehen mit Cyankali und Alkohol erleidet es Spaltung in Benzoësäure und Benzaldehyd.

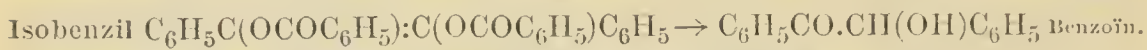
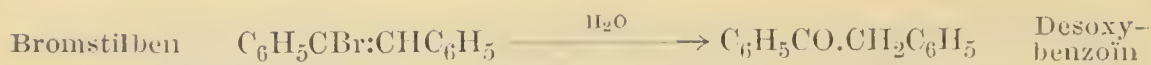
Wichtig ist die Umlagerung des Benzils in Benzilsäure (S. 367) beim Schmelzen mit KOH oder Kochen mit alkoholischem



Mit Phosphorpentachlorid bildet das Benzil *Chlorobenzil*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCCL}_2$   $\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $61^0$ , und weiterhin *Tolantetrachlorid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $163^0$ ; letzteres wird auch synthetisch durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Kupfer gewonnen; beim Erhitzen mit Eisessig oder Schwefelsäure liefert es Benzil.

Wie Benzil aus Benzoin, entstehen: Anisil  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2$ , Schmp.  $133^0$ , Cuminil  $(\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2$ , Schmp.  $84^0$ , aus Anisoïn und Cuminoïn (S. 370) mit Salpetersäure; Anisil und ein Hexamethoxybenzil  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}]_2$ , Schmp.  $189^0$ , sind auch durch alkalische Reductionsmittel aus Anisamid und Trimethylgallamid erhalten worden (B. 24, R. 523). Beim Schmelzen mit Kali bilden diese Benzile: *Anisilsäure*, *Cuminilsäure*, *Hexamethoxybenzilsäure* (S. 368).

2. Alkohole des Stilbens sind in freiem Zustande nicht bekannt; beim Verseifen ihrer Ester erhält man vielmehr isomere Ketone (vgl. Phenylvinylalkohole S. 266):



Indessen reagirt z. B. das Benzoïn in vielen Fällen so, als ob es ein ungesättigtes Glycol der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(OH):C(OH)C}_6\text{H}_5$  wäre.

**Monochlorstilben**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CClC}_6\text{H}_5$ , Oel, entsteht aus Desoxybenzoïn mit  $\text{PCl}_5$ ; es wird durch Kochen mit Eisessig in eine isomere Modification, Schmp.  $54^\circ$ , übergeführt; ähnlich verhält sich das aus Methyldesoxybenzoïn gewonnene: **Methylchlorstilben**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(CH}_3\text{):CClC}_6\text{H}_5$ , Oel und Schmp.  $118^\circ$  (B. 25, 2237). **Monobromstilben**, Schmp.  $25^\circ$ , aus Stilbendibromid mit alkoholischem Kali, liefert durch Erhitzen mit Wasser: Desoxybenzoïn, mit alkoholischem Kali: Tolan.

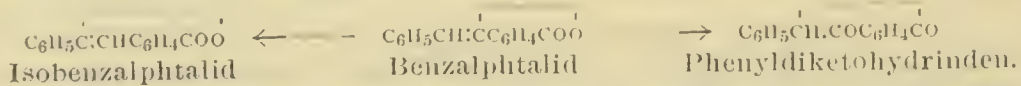
**Isobenzil, Stilbenglycoldibenzoat**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C(OCOC}_6\text{H}_5\text{):C(OCOC}_6\text{H}_5\text{)C}_6\text{H}_5$ , farblose Nadeln, Schmp.  $156^\circ$ , wird durch Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung von Benzoylchlorid gewonnen (vgl. I, 293), ist isomer mit Benzil; durch Verseifen mit Alkali wird es in Benzoësäure und Benzoïn gespalten (B. 24, 1264).

**Dichlorstilben, Tolandichlorid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl:CClC}_6\text{H}_5$ , zwei Modificationen:  $\alpha$ - Schmp.  $143^\circ$ ,  $\beta$ - Schmp.  $63^\circ$ , beide entstehen durch Addition von Chlor an Tolan, oder durch Reduction von Tolantetrachlorid mit Eisen und Essigsäure. **Dibromstilben**,  $\alpha$ - Schmp.  $208^\circ$ ,  $\beta$ - Schmp.  $64^\circ$ , aus Tolan mit Brom. Anhydrid eines Thiostilbenglycols ist wahrscheinlich das sog. Tolallylsulfür, **Tolansulfid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{smallmatrix} \text{:CC}_6\text{H}_5 \\ \text{S} \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $174^\circ$ , welches sich neben Stilben (S. 369) beim Erhitzen von Benzylsulfid bildet (B. 24, 3313).

3. Carbonsäuren der Dibenzylgruppe zerfallen a) in solche, welche die Carboxylgruppe in den Benzolresten, und b) solche, welche sie in der Seitenkette enthalten: diphenylirte Fettsäuren; zu der ersten Gruppe gehören hauptsächlich eine Reihe von o-Carbonsäuren, welche durch Phtalsäureanhydridcondensationen entstehen:

a) o-Desoxybenzoïncarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\text{COOH} (+ \text{H}_2\text{O})$ , Schmp.  $75^\circ$ , entsteht durch Kochen mit Alkalien aus dem entsprechenden Lacton,

**Benzylidenphtalid Benzalphtalid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CC}_6\text{H}_4\text{COO}$ , Schmp.  $99^\circ$ , das durch Condensation von Phtalsäureanhydrid mit Phenylelessigsäure unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung gewonnen wird. Das Benzalphtalid kann durch Vermittelung des Nitrobenzalphtalides ungelagert werden in Isobenzalphtalid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C:CHC}_6\text{H}_4\text{COO}$ , Schmp.  $91^\circ$ , das Anhydrid der  $\beta$ ,o-Desoxybenzoïncarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , Schmp.  $163^\circ$ . Letztere wird auch durch Spaltung von  $\beta$ -Phenylhydrindon (S. 384) mit Natronlange erhalten. — Eine andere Umlagerung erleidet das Benzalphtalid unter dem Einfluss von Natriumalkoholat, wobei das Natriumsalz des  $\beta$ -Phenyldiketohydrindens (S. 384) gebildet wird:



Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit o-Carbophenylelessigsäure und Natriumacetat wird o,o-Desoxybenzoïndicarbonsäure  $\text{COOH.C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO.C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ , Schmp.  $239^\circ$ , erhalten (B. 24, 2820). Durch Reduction der Desoxybenzoïnmono- und -dicarbonsäuren entstehen Dibenzylmono- und -dicarbonsäure, Schmp.  $131^\circ$  und  $225^\circ$ . Durch Oxydation von o-Desoxybenzoïncarbonsäure wird o-Benzilcarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$  in zwei Modificationen, einer gelben, Schmp.  $141^\circ$ , und einer weissen, Schmp.  $125\text{—}130^\circ$ , gewonnen (B. 23, 1344, 2079).



**o,o-Benzildicarbonsäure**  $(\text{COOH}\text{C}_6\text{H}_4\text{CO})_2$ , weiss, Schmp.  $270^\circ$ , giebt 2 Reihen von weiss und gelb gefärbten Dialkylestern. Die Säure entsteht aus Phtalsäureanhydrid mit Zinkstaub und Essigsäure und darauffolgende Oxydation oder durch Oxydation von **Diphtalyl**  $\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_4\text{C}:\text{C}\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}$ , Schmp.  $234^\circ$ , das durch Condensation von Phtalid (S. 227) und Phtalsäureanhydrid mittelst Natriumacetat, ferner von 2 Mol. Phtalaldehydsäureester mittelst Cyankali gewonnen wird (vergl. Bildung des Benzoins S. 370). Aehnlich bildet sich durch Condensation von Opiansäureester (S. 231): **Tetramethoxydiphtalyl**  $\text{OOC}\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{C}:\text{C}\text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2\text{COO}$  (B. 24, R. 820; vgl. B. 26, 540).

b) **Dibenzylcarbonsäure,  $\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure,  $\alpha,\beta$ -Diphenylpropionsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOH}$ , tritt in 3 physikalisch Isomeren auf: Schmp.  $95^\circ$ ,  $89^\circ$ ,  $82^\circ$ , Sdep.  $335^\circ$  (B. 25, 2017); ihr Nitril entsteht durch Benzylierung von Benzylcyanid.  **$\alpha$ -Phenyl-o-amidohydrozimmtsäure**, Schmp.  $148^\circ$ , durch Reduction von  **$\alpha$ -Phenyl-o-nitrozimmtsäure** gewonnen (B. 28, R. 391), geht leicht in ihr Lactam das  **$\beta$ -Phenylhydrocarbostyryl**  $\text{C}_6\text{H}_4\begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix} - \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}$  Schmp.  $174^\circ$  über.

**Stilbencarbonsäure,  $\alpha$ -Phenylzimmtsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $172^\circ$ , wird durch Condensation von Benzaldehyd mit Phenylelessigsäure erhalten; sie giebt durch Reduction  **$\alpha$ -Phenylhydrozimmtsäure**, addirt aber nicht Brom; durch Einwirkung von Brom auf das Na-Salz entsteht Bromstilben (B. 26, 659).

**Desylelessigsäure,  $\beta$ -Phenylbenzoylpropionsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$ , Schmp.  $161^\circ$ , wird aus Desoxybenzoënnatrium und Chlorlessigester in Form ihres Esters erhalten wird; durch Destillation im Vacuum geht sie in **Diphenylcrotonlacton**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COO}$ , Schmp.  $151^\circ$ , über (B. 25, R. 419).

**Dibenzylldicarbonsäure, sym. Diphenylbernsteinsäure**  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCOOH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CHCOOH} \end{smallmatrix}$  tritt gleich den sym. Dialkylbernsteinsäuren (I, 436) in zwei isomeren Modificationen auf:  **$\alpha$ -Säure** (+  $\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp.  $185^\circ$  (wasserfrei  $220^\circ$ ), wird durch Condensation von 2 Mol. Phenylbromessigester mit CNK, sowie aus der Stilbendicarbonsäure mit  $\text{NaHg}$  neben der  **$\beta$ -Säure**, Schmp.  $229^\circ$ , gewonnen; beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $200^\circ$  geht die  $\alpha$ -Säure in die  $\beta$ -Säure über. Mit Acetylchlorid giebt die  $\alpha$ -Säure leicht, die  $\beta$ -Säure schwierig ein Anhydrid:  $\alpha$ - Schmp.  $116^\circ$ ,  $\beta$ - Schmp.  $112^\circ$  (B. 23, 117, R. 574; A. 259, 61). Die Nitrile  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\alpha$ - Schmp.  $160^\circ$ ,  $\beta$ - Schmp.  $240^\circ$ , entstehen durch Condensation von Phenylacetonitril mit Mandelsäurenitril durch Cyankali (B. 25, 289; 26, 60); beim Verseiten geben beide Nitrile  $\beta$ -Säure.

**Stilbendicarbonsäure, Diphenylmaleïnsäure** zerfällt, wenn sie aus ihren Salzen frei gemacht wird, ähnlich den Dialkylmaleïnsäuren (I. 456), so gleich in Wasser und ihr Anhydrid  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CO} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$ , Schmp.  $155^\circ$ . Letzteres condensirt sich wie Phtalsäureanhydrid mit Phenylelessigsäure leicht zu **Benzaldiphenylmaleïd**  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{C} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{CO} \end{smallmatrix} > \begin{smallmatrix} \text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ , das sich dem Benzalphtalid (S. 374) ganz analog verhält (B. 24, 3854). Die Salze der Diphenylmaleïnsäure entstehen durch Verseifen mit alkohol. Kali aus dem Nitril: **Dicyanstilben**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CN})\text{C}(\text{CN})\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $158^\circ$ , welches man aus Phenylchloracetonitril mit CNK oder  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  oder aus Phenylacetonitril mit Natriumalkoholat und Jod gewinnt (B. 25, 285, 1680).



**Tetraphenylaethangruppe:** Tetraphenylaethan  $(C_6H_5)_2CH.CH(C_6H_5)_2$ , Schmp.  $209^0$ , wird durch Erhitzen von Benzophenon (S. 341) oder Benzhydrochlorid  $(C_6H_5)_2CHCl$  (S. 340) mit Zink erhalten, ferner durch Reduction von Tetraphenylaethylen mit Na und Alkohol, von Benzpinakon oder Benzpinakolin (s. u.) mit HJ und Phosphor, sowie durch Condensation von Stilbenbromid, von Tetrabromaethan oder von Chloral mit Benzol und  $Al_2Cl_6$  (B. 18, 657; 26, 1952).

Tetraphenylaethylen  $(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$ , Schmp.  $221^0$ , entsteht neben Tetraphenylaethan aus Benzophenon mit Zink, ferner durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Silber; beide Kohlenwasserstoffe werden durch Oxydation in 2 Mol. Benzophenon gespalten.

Alkohole der Tetraphenylaethangruppe sind die Pinakone des Benzophenons und seiner Homologen, welche wie die Pinakone der Fettreihe aus den Ketonen mit nascirendem Wasserstoff neben den secundären Alkoholen entstehen.

**Benzpinakon, Tetraphenylaethylenglycol**  $(C_6H_5)_2C(OH)C(OH)(C_6H_5)_2$  schmilzt bei  $185^0$  unter Zersetzung in Benzophenon und Benzhydro, eine Spaltung, die es auch beim Kochen mit alkohol. Kali erleidet. Es wird aus Benzophenon mit Zk und Schwefelsäure, oder durch Zersetzung von Natriumbenzophenon (B. 25, R. 15) erhalten. Die aus dem Pinakon durch Wasserabspaltung mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure bei  $200^0$ , oder direct aus Benzophenon mit Zinkstaub und Acetylchlorid gewonnenen Benzopinakoline,  $\alpha$ - Schmp.  $205^0$ ,  $\beta$ - Schmp.  $179^0$ , sind ihrer Structur nach noch nicht mit Sicherheit erkannt (B. 24, R. 664).

**Tetraphenylaethandicarbonsäure, Tetraphenylbernsteinsäure**  $(C_6H_5)_2CCOOH$ , Schmp.  $261^0$  u. Zers., ihr Aethylester, Schmp.  $89^0$ , entsteht aus Diphenylchloroessigester mit Silber (B. 22, 1538), ihr Nitril, Schmp.  $215^0$ , wird aus Diphenylessigsäurenitril mit Natrium und Jod gewonnen.

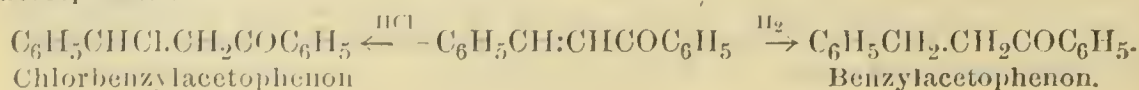
**V.  $\omega,\omega$ -Diphenylpropangruppe:** Dibenzylmethan,  $\alpha,\gamma$ -Diphenylpropan  $C_6H_5CH_2.CH_2.CH_2C_6H_5$ , Sdep.  $290-300^0$ , entsteht durch Reduction mit HJ-Säure aus

Dibenzylketon  $C_6H_5CH_2.CO.CH_2C_6H_5$ , Schmp.  $40^0$ , Sdep.  $330^0$ , (B. 24, R. 946), das durch Destillation von phenylessigsaurem Kalk dargestellt wird. In jeder der beiden  $CH_2$  Gruppen des Ketons ist ein H Atom leicht durch Alkyl ersetzbar; mit Oxalester und Natriumaethylat condensirt sich Dibenzylketon zu einem *Tri keto-R-pentenderivat* (vgl. S. 4 und B. 27, 1353):



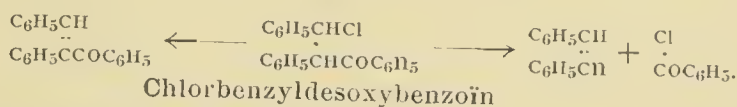
Durch Reduction mit Natrium liefert Dibenzylketon **Dibenzylcarbinol**  $(C_6H_5CH_2)_2CHOH$ , Sdep.  $327^0$ , mit Phenol vereinigt es sich zu Dibenzyl-diphenolmethan  $(C_6H_5CH_2)_2C(C_6H_4OH)_2$  (B. 25, 1271).

**Benzylacetophenon**  $C_6H_5CH_2.CH_2COC_6H_5$ , Schmp.  $73^0$ , ist isomer mit Dibenzylketon; es wird durch Reduction von **Benzylidenacetophenon**  $C_6H_5CH:CHCOC_6H_5$ , Schmp.  $58^0$ , Sdep.  $346^0$ , dem Condensationsproduct von Benzaldehyd und Acetophenon, mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen (B. 20, 657). Mit Salzsäure vereinigt sich Benzylidenacetophenon zu **Chlorbenzylacetophenon**:



Durch Condensation von 2 Mol. Acetophenon durch Erhitzen des letzteren für sich oder mit Zinkaethyl oder mit Chlorzink erhält man ein Homologes des Benzalacetophenons, das sog. **Dynon**  $C_6H_5C(CH_3):CHCOC_6H_5$ , Sdep.  $225^0$  (22 mm), welches sich zum Acetophenon verhält, wie das Mesityl-oxyd zum Aceton (B. 27, R. 339); vgl. auch Triphenylbenzol (S. 338).

Ähnlich leicht wie mit Acetophenon condensirt sich der Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn (S. 371) unter dem Einfluss von Alkalien zu **Benzyldendesoxybenzoïn**  $C_6H_5CH:C(C_6H_5)COC_6H_5$ , Schmp.  $101^0$ , welches auch bei der Destillation des Benzamaron (S. 380) gebildet wird und durch Reduction **Benzyldesoxybenzoïn**  $C_6H_5CH_2.CH(C_6H_5)COC_6H_5$ , Schmp.  $120^0$ , bildet. Man kann letzteres auch durch Benzyliren von Desoxybenzoïn (vgl. S. 371) darstellen. Bewerkstelligt man die Condensation von Benzaldehyd und Desoxybenzoïn mit HCl, so entsteht u. a.: **Chlorbenzyldesoxybenzoïn**, das durch Alkalien leicht in das ungesättigte Keton übergeführt, durch Destillation aber in Stilben und Benzoylchlorid gespalten wird (B. 26, 447, 818):



**Dibenzoylmethan**  $C_6H_5CO.CH_2.COC_6H_5$ , Schmp.  $81^0$ , aus Dibenzoylessigsäure (s. u.), bildet mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung  $(C_6H_5CO)_2C:NOH$ , aus welcher sich das entsprechende Triketon:

**Diphenyltriketon**  $C_6H_5COCOCOC_6H_5$  in gelben Krystallen, Schmp.  $70^0$ , Sdep.  $289^0$  (175 mm) gewinnen lässt. Mit Wasser verbindet sich das Triketon zu einem farblosen Hydrate (B. 23, 3378).

**Dibenzoylacetylmethan**, **Dibenzoylacetone**  $(C_6H_5CO)_2CHCOCH_3$ , Schmp.  $102^0$ , und **Tribenzoylmethan**  $(C_6H_5CO)_3CH$ , Schmp.  $225^0$ , aus Benzoylacetone (S. 245) und aus Dibenzoylmethan (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natriumalkoholat gewonnen, haben bemerkenswerther Weise keine sauren Eigenschaften (B. 21, 1153).

**Carbonsäuren:** **Dibenzylelessigsäure**  $(C_6H_5CH_2)_2CHCOOH$ , Schmp.  $87^0$ , entsteht aus **Dibenzylmalonsäure**  $(C_6H_5CH_2)_2C(COOH)_2$ , deren Ester man durch Benzyliren von Malonsäureester erhält. Die auf gleichem Wege darzustellende **o,o-Dinitrobenzylelessigsäure**  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2-CH-CH_2 \\ \text{NO}_2 \quad \text{COOH} \quad \text{O}_2\text{N} \end{array} C_6H_4$  wird Reduction mit Zinkstaub zu dem sog. **Tetrahydronaphtinolin** (s. d.) condensirt (B. 27, 2248).

**Dibenzylglycolsäure**, **Oxatolylsäure**  $(C_6H_5CH_2)_2C(OH)COOH$ , Schmp.  $156^0$ , entsteht durch Verseifen ihres Nitrils, des Blausäureadditionsproductes von Dibenzylketon (S. 376), sowie durch Kochen von Vulpin- oder Pulvin-säure mit Alkalien (S. 379). Mit conc. Kalilauge gekocht zerfällt die Oxatolylsäure in Oxalsäure und Toluol (A. 219, 41).

**$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -benzoylpropionsäure**, **Phenylphenacylessigsäure**  $C_6H_5CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$ , Schmp.  $153^0$ ; ihr Nitril, Schmp.  $127^0$ , entsteht aus Chlorbenzylacetophenon (S. 376) mit CNK. Die Säure liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Lacton der isomeren  **$\alpha,\gamma$ -Diphenyl- $\gamma$ -oxycroton-säure**  $C_6H_5\dot{C}:CH.CH(C_6H_5)CO\dot{O}$ , Schmp.  $110^0$ , durch Reduction mit NaHg:  **$\alpha,\gamma$ -Diphenylbutyrolacton**  $C_6H_5\dot{C}H.CH_2.CH(C_6H_5)CO\dot{O}$  (A. 284, 1).

**Dibenzylelessigsäure**  $(C_6H_5CO)_2CHCOOH$ , Schmp.  $109^0$ , Ester: aus Benzylelessigester mit Benzoylchlorid, giebt bei der trockenen Destillation



$\text{CO}_2$  und Dibenzoylmethan, beim Erwärmen mit Schwefelsäure Acetophenon,  $\text{CO}_2$  und Benzoësäure.

**VI.  $\omega,\omega$ -Diphenylbutangruppe:** Dibenzylaethan,  $\alpha,\delta$ -Diphenylbutan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $52^\circ$ , entsteht durch Reduction von Diphenylbutylen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}.\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , das aus  $\alpha$ -Phenylcinnamenylacrylsäurenitril mit Natrium und Alkohol gewonnen wird (B. **23**, 2857). Diphenyldiacetylen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $148^\circ$ , Sdep.  $250^\circ$ , wird durch Erhitzen von  $\alpha$ -Phenylcinnamenylacrylsäure erhalten (B. **23**, R. 333). Ein Tetrajodsubstitutionsproduct dieses Kohlenwasserstoffs:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CJ}:\text{CJ}:\text{CJ}:\text{CJC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $144^\circ$  (B. **26**, R. 19) entsteht durch Addition von Jod an

**Diphenylendiacetylen**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{C}:\text{C}:\text{CC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $88^\circ$ . Letzteres wird aus dem Phenylacetylenkupfer  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}:\text{CCu}$  (S. 263) durch Schütteln mit Luft in ammoniakalische Lösung oder Einwirkung von Ferridcyankalium gewonnen. Es ist der Stammkohlenwasserstoff des Indigoblau. Seine o,o-Dinitroverbindung  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{C}:\text{C}:\text{C} \\ \text{NO}_2\text{O}_2\text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$ , aus o-Nitrophenylacetylen (S. 263), lagert sich durch conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in das isomere Diisatogen (s. d.) um, welches durch Reduction mit Schwefelammon Indigoblau giebt:  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}:\text{C}\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$  (B. **15**, 53).

**Ketone:** Phenaethylbenzylketon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Sdep.  $324^\circ$  bis  $336^\circ$ , entsteht durch Destillation der Hydrocinnularsäure mit Kalk (S. 379).

**Diphenacyl, Dibenzoylaethan**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $145^\circ$  aus Phenacylbenzoylessigester (S. 379), bildet als  $\gamma$ -Diketon (I, 317) leicht: *Diphenylfurfuran*, *-thiophen* und *-pyrrol*.

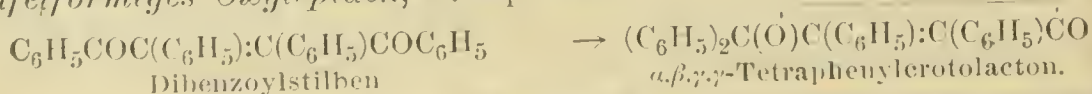
**Desylacetophenon,  $\alpha,\beta$ -Dibenzoylphenylaethan**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $126^\circ$ , wird durch Condensation von Benzoin und Acetophenon durch Cyankalium (B. **23**, R. 636; **26**, 60) gewonnen.

**Bidesyl, Dibenzoyldibenzyl**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $255^\circ$ , entsteht aus Desoxybenzoinnatrium mit Jod oder mit Desylbromid (B. **21**, 1355; **25**, 285) neben Isobidesyl, Schmp.  $161^\circ$ . Es liefert *Tetraphenylfurfuran*, das sog. *Lepiden*, und *Tetraphenylpyrrol*.

**$\alpha,\beta$ -Dibenzoylstyrol, Anhydroacetophenonbenzil**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $129^\circ$ , aus Benzil und Acetophenon mit alkoholischer Kalilauge, lagert sich durch Erhitzen in das isomere Triphenylcrotonlacton, Schmp.  $118^\circ$ , unter Wanderung einer Phenylgruppe um:



**Dibenzoylstilben, nadelförmiges Oxylepiden**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}.\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $220^\circ$ , welches durch Oxydation von Lepiden (s. o.) mit Salpetersäure oder von Thionessal (S. 369) mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht, liefert ebenso durch Erhitzen Tetraphenylcrotonlacton, *tafelörmiges Oxylepiden*, Schmp.  $136^\circ$ :



Ueber Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dibenzoylstyrol und -stilben s. B. **24**, 510; **25**, R. 418. Durch Reduction wird das Dibenzoylstilben in Bidesyl (s. o.) übergeführt.



**Diphenyltetraketon**  $C_6H_5COCOCOCOC_6H_5$  (+  $H_2O$ ), Schmp.  $87^\circ$ , ist wasserfrei roth, wasserhaltig gelb gefärbt; es entsteht durch Oxydation aus Benzoylformoïn  $C_6H_5CO.CO.CH(OH)COC_6H_5$ , Schmp.  $170^\circ$ , das sich aus 2 Mol. Phenylglyoxal mit CNK in ähnlicher Weise bildet wie Benzoin aus Benzaldehyd (S. 370); das Benzoylformoïn wird auch leicht durch Einwirkung von Soda auf Isonitrosoacetophenonacetat  $C_6H_5.COCH:NOCOCH_3$  gewonnen. Auf ähnliche Weise sind substituirte Diphenyltetraketone erhalten worden (B. 25, 3468). Das Diphenyltetraketon ist ein Glied folgender CO homologen Reihe:

Diphenyldiketon, Benzil  $C_6H_5COCOC_6H_5$  (S. 371).

Diphenyltriketon  $C_6H_5COCOCOC_6H_5$  (S. 371).

Diphenyltetraketon  $C_6H_5COCOCOCOC_6H_5$ .

Mit Hydroxylamin liefert es nur ein 1,4-Dioxim  $[C_6H_5C(NOHC(OH))]_2$ , Schmp.  $176^\circ$  u. Zers.; das 2,3-Dioxim oder Dibenzoylglyoxim  $C_6H_5COC(NOHC(OH))C(NOHC(OH))COC_6H_5$ , Schmp.  $108^\circ$  u. Zers., wird durch Reduction seines Superoxydes gewonnen, welches durch Einwirkung von Salpetersäure auf Acetophenon entsteht: das 2,3-Dioxim liefert mit Hydroxylamin Diphenyltetraketoxim  $C_6H_5[C(NOHC(OH))]_4C_6H_5$ , Schmp.  $225^\circ$  (B. 26, 528).

**Carbonsäuren:**  $\alpha$ -Phenylcinnamensäure  $C_6H_5CH:CH.C(C_6H_5)COOH$ , Schmp.  $188^\circ$ , und deren Dioxymethylenderivat,  $\alpha$ -Phenylpiperinsäure, Schmp.  $209^\circ$ , entstehen aus Zimmtaldehyd und Piperonylacroleïn mit Phenyllessigsäure nach der Perkin'schen Reaction (B. 28, 1189).

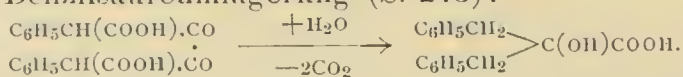
Der Ester der Benzoylphenacylessigsäure,  $\alpha,\beta$ -Dibenzoylpropionsäure  $C_6H_5COCH_2.CH(COC_6H_5)COOR$  entsteht aus Benzoylessigester mit Phenacylbromid (S. 243); er liefert durch Ketonspaltung Diphenacyl (S. 378), durch Säurespaltung Benzoylpropionsäure (S. 256) und Benzoësäure.

**Dibenzoylbernsteinsäure**  $C_6H_5COCHCO_2H$ , ihr Aethylester, Schmp.  $129^\circ$ , entsteht aus Natriumbenzoylessigester mit Jod in ähnlicher Weise wie Diacetylbernsteinsäureester aus Acetessigester und liefert durch  $H_2O$ -Abspaltung *Diphenylfurfurandicarbonsäureester*.

Isomer mit Dibenzoylbernsteinsäure ist die **Diphenyloxalyldiessigsäure**, *Diphenylketipinsäure*  $COOH.CH(C_6H_5)COCOCH(C_6H_5)COOH$ , deren Dinitril, Schmp.  $270^\circ$  u. Zers., durch Condensation von Oxalester mit 2 Mol. Benzylecyanid entsteht. Durch Verseifen mit Salz- oder Schwefelsäure liefert das Nitril nicht die freie Säure sondern sogleich deren Anhydride, ein Monolacton, **Pulvinsäure**  $OO.C(C_6H_5)CO.C:C(C_6H_5)COOH$ , Schmp.  $214^\circ$ , und ein Dilacton  $OO.C(C_6H_5):C.C:C(C_6H_5)COO$ .

Die Pulvinsäure entsteht auch aus der Vulpinsäure  $C_{19}H_{11}O_5$ , gelbe Prismen, Schmp.  $110^\circ$ , einer im Wolfsmoose und in der Flechte *Cetraria vulpina* enthaltenen Pflanzensäure, durch Kochen mit Kalkwasser; durch Natriummethylat wird die Pulvinsäure wieder in Salze der Vulpinsäure übergeführt. Die Vulpinsäure ist demnach wahrscheinlich als ein Methyl ester der Pulvinsäure zu betrachten (B. 27, R. 869). Die Pulvinsäure geht durch Reduction mit Zinkstaub und Ammoniak über in Hydrocornicularsäure,  $\alpha,\delta$ -Diphenyllaevulinsäure  $C_6H_5CH_2CO.CH_2CH(C_6H_5)COOH$ , Schmp.  $134^\circ$ , welche durch Destillation mit Kalk: Phenacetylbenzylketon (S. 378), durch Erhitzen mit Kalilauge: Toluol und Phenylbernsteinsäure (S. 257) bildet. Beim Kochen mit Alkalien zerfallen Pulvinsäure und Vulpinsäure in  $2CO_2$  und Dibenzylglycolsäure; wenn man annimmt, dass sich dabei zunächst Diphenylketipin-

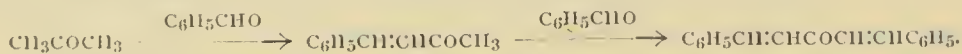
säure bildet, ist diese Reaction, abgesehen von der  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, ein Analogon der Benzilsäureumlagerung (S. 273):



Isomer mit der Dibenzoylbernsteinsäure ist ferner auch die Aethandi-benzoyl-o-dicarbonensäure  $\text{COOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ , Schmp.  $166^\circ$ , welche durch Kochen mit Alkalien aus dem ihr entsprechenden Dilacton, dem Aethindiphtalyl  $\text{OOC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{C}:\text{CH}\cdot\text{CH}:\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COO}$ , Schmp. über  $350^\circ$ , gewonnen wird. Aethindiphtalyl entsteht durch Condensation von 2 Mol. Phitalsäureanhydrid mit Bernsteinsäure unter Abspaltung von  $2\text{CO}_2$  (B. 17, 2770). Durch Natriumalkoholat wird es in Bisdiketohydrinden (S. 384) umgelagert.

**VII.  $\omega,\omega$ -Diphenylpentangruppe:** Kohlenwasserstoffe dieser Gruppe sind nicht bekannt.

Ketone: Dibenzylidenaceton  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{COCH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$ , gelbe Nadeln, Schmp.  $112^\circ$ , entsteht aus Aceton und Benzaldehyd mit Natronlauge; es bildet sich dabei in erster Phase Benzalacetone (S. 267):



Ähnlich entsteht Di-o-cumarketon  $(\text{OHC}_6\text{H}_4\text{CH}:\text{CH})_2\text{CO}$ , Schmp.  $160^\circ$ , in Form seiner Diglycoseverbindung durch Condensation von Helicin (S. 427) mit Aceton.

Ein Diketon ist das sog. Benzamaron  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COC}_6\text{H}_5$  (?), zwei Modificationen, Schmp.  $219^\circ$  und  $180^\circ$ , welches durch Condensation von Benzaldehyd mit Desoxybenzoïn, sowie durch Anlagerung von Desoxybenzoïn an Benzylidendesoxybenzoïn (S. 377) mittelst Natriumaethylat erhalten wird. In ähnlicher Weise lagert sich das Desoxybenzoïn auch an die ungesättigten Bindungen anderer Olefinderivate, wie  $\alpha$ -Phenylzimmtsäurenitril, Benzalacetessigester, Benzalbenzoylbrenztraubensäureester u. a. (B. 26, 1087). Durch Spaltung mit Natriumaethylat entsteht aus Benzamaron das Na-salz der sog. Amarsäure  $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_3$ , mit Natriumisobutylat: Dimethylamarsäure  $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_3$  (A. 275, 50). Durch trockene Destillation wird das Benzamaron gespalten in Desoxybenzoïn, Benzylidendesoxybenzoïn und einen damit isomeren Körper (B. 26, 818). Mit Hydroxylamin liefert es glatt *Pentaphenylpyridin* (s. d.).

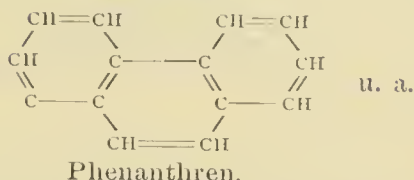
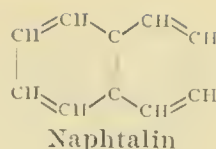
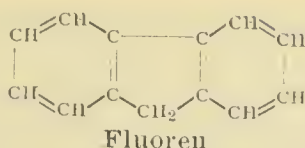
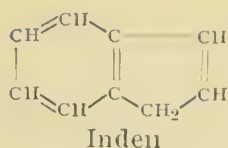
Carboxylderivate der  $\omega,\omega$ -Diphenylpentangruppe: Diphenacylessigsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{CHCO}_2\text{H}$ , Schmp.  $133^\circ$ , wird aus Diphenacylmalonsäureester  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$  oder Diphenacylacetessigester  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2)_2\text{C}(\text{COCH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $83^\circ$ , den Einwirkungsproducten von Phenacylbromid auf Malonsäureester und Acetessigester, gewonnen (B. 22, 3225). Die Diphenacylessigsäure bildet als  $\varepsilon$ -Diketon mit Ammoniak ein *Pyridin*derivat.

**VIII.  $\omega,\omega$ -Diphenylhexangruppe:** Oxalyldiacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\cdot\text{COCOC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $180^\circ$ , entsteht durch Condensation von 2 Mol. Acetophenon und Oxalester mit Natriumalkoholat. Ueber Reductionsproducte dieses Tetraketons s. B. 28, 1206.

## B. Condensirte Kerne.

Die im folgenden Abschnitt zu behandelnden condensirten Kerne sind dadurch gekennzeichnet, dass in ihnen C-Atome von Benzolkernen noch an der Bildung anderer carbocyclischer Ringe theilnehmen, z. B.:



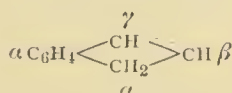


u. a.

Obleich diese condensirten Kerne im allgemeinen noch dem aromatischen Charakter tragen, weisen sie ihrer eigenthümlichen Structur gemäss, in ihrem Verhalten eine Reihe feinerer Abweichungen von den eigentlichen Benzolabkömmlingen auf (vgl. Naphtalin). Die Grundkohlenwasserstoffe der hierher gehörigen Gruppen finden sich meist gleich dem Benzol im Steinkohlentheer und werden daraus in grösserer oder geringerer Menge gewonnen. Technisch wichtig sind das Naphtalin und besonders das Anthracen, der Grundkohlenwasserstoff des Alizarins.

Wie die carbocyclischen Verbindungen der Tri-, Tetra- und Pentamethylenreihe von den Fettkörpern mit offener Kette zu den Benzolderivaten hinüberleiten, so bilden den Uebergang von den fettaromatischen Substanzen mit offener Seitenkette zu denjenigen, welche mehrere condensirte Benzolkkerne enthalten, die Inden- und Hydrindenderivate, welche die Vereinigung eines Benzolkerns mit dem fünfgliedrigen Penten darstellen.

### 1. Inden- und Hydrindengruppe.



Inden



Hydrinden.

Das Inden hat seinen Namen von der Structurähnlichkeit mit dem Indol (s. d.), dessen Formel man durch Ersatz der Methylengruppe des Indens durch NH erhält.

**Inden**  $C_9H_6$ , Oel, Sdep.  $178^0$ , spec. Gew. 1,040 ( $15^0$ ), findet sich neben Cumaron (s. d.), dem es in seinem Verhalten sehr ähnlich ist (B. 28, 114), in der von  $176-182^0$  siedenden Fraction des Steinkohlentheers, aus der es mittelst seiner Pikrinsäureverbindung gewonnen wird (B. 23, 3276). Auch in den durch Abkühlung des Leuchtgases erhaltenen Condensationsproducten sind erhebliche Mengen Inden erhalten (B. 28, 1331). Es ist ausserdem aus der synthetischen Hydrindencarbonsäure (S. 383) durch Destillation des Kalksalzes erhalten worden (B. 27, R. 465). Inden wird durch Schwefelsäure verharzt, mit Chlor und Brom addirt es sich zu Dibrom- und Dichlorhydrinden; analog den Terpenen (S. 306) addirt es auch NOCl und  $N_2O_3$ : **Indennitrosit**,  $\alpha$ - Schmp.  $108^0$  unter Zers.,  $\beta$ - Schmp.  $137^0$  (B. 28, 1331). Durch Behandlung mit Na und Alkohol wird Inden zu Hydrinden reducirt. Durch Glühhitze vereinigen sich 2 Mol. Inden unter Austritt von 4 H Atomen zu Chrysen (s. d.). **Bz.-Brominden**  $C_6H_3Br(C_2H_4)$ , Sdep.

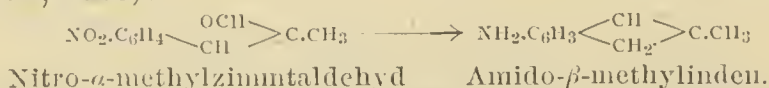


243<sup>0</sup>, entsteht aus Hydrinden mit Brom (B. 26, 2251) und giebt durch Oxydation Bromphitalsäure.

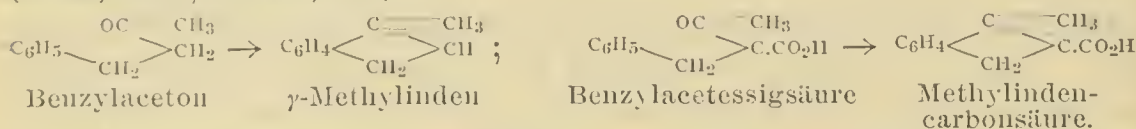
Derivate des Inden entstehen synthetisch nach folgenden, zum Theil an die Synthesen von Pentamethylenverbindungen erinnernden Methoden:

1) Benzolderivate mit der Gruppe  $C_6H_5.C.C.CO$  condensiren sich durch Wasserabspaltung zu Indenderivaten:

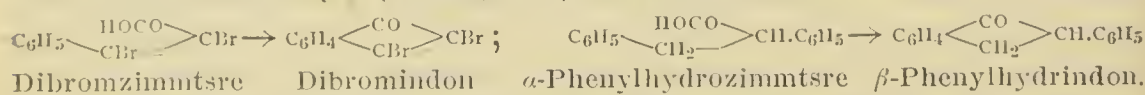
a) Nitro- $\alpha$ -alkylzimmtaldehyde geben durch Reduction Amido- $\beta$ -alkylindene (B. 22, 1830):



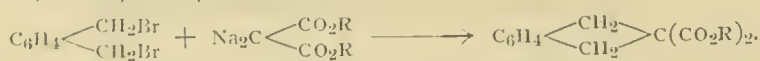
Ähnlich liefern Benzylacetone und Benzylacetessigester beim Erwärmen mit Schwefelsäure  $\gamma$ -Methylinden und  $\gamma$ -Methylinden- $\beta$ -carbonsäure (B. 20, 1574; A. 247, 157):



b) Substituirte Zimmtsäuren geben beim Behandeln mit heisser Schwefelsäure *Indonderivate*; ebenso liefern halogen- und nitrosubstituirte, sowie im Kern und in der Seitenkette alkylirte Hydrozimmtsäuren *Dihydroindone*; Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure selber reagiren ebensowenig wie der Zimmtaldehyd (A. 247, 140; B. 25, 2095, 2129):



2) Derivate des Hydrindens sind, in analoger Weise wie die Tetra- und Pentamethylderivate (S. 5), durch Einwirkung von Xylylenhalogeniden auf Malonsäureester und Acetessigester mit Natriumalkoholat erhalten worden (B. 17, 125; 18, 378):



3a) Der Oxalestercondensation zu Pentamethylderivaten (S. 4) entspricht die Bildung von  $\alpha\gamma$ -Diketohydrinden aus *o*-Phitalsäureestern mit Fettsäureestern oder mit Ketonen (A. 252, 72; B. 27, 104, R. 19):



3b) Die aus Phitalsäureanhydrid mit Fettsäuren gewonnenen Phthalidverbindungen (S. 234) der Formel  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown CO \end{array} \begin{array}{c} CHR \\ > O \end{array}$  wurden durch Natriumalkylate in die Natriumverbindungen der isomeren Diketohydrindene umgewandelt (B. 26, 954, 2576):



4) Der cyclischen Ketonbildung höherer Paraffidicarbonsäuren (S. 4) entspricht die Bildung von Dihydroindonen durch Destillation der Salze von *o*-Phenylendiessigsäure und *o*-Hydrozimmtcarbonsäure (B. 26, 222, R. 708):



5) Sehr bemerkenswerth ist die Bildung von Indenderivaten aus Naphthalinderivaten, wobei ein sechsgliedriger Benzolring in einen fünfgliedrigen Ring umgewandelt wird, ebenso wie aus Benzolderivaten

Pentamethylenderivate (S. 160) und aus Phenanthrenchinon u. ä. Fluoren-derivate (S. 414, 415) gebildet werden. Diese Umwandlung erfolgt bei der Einwirkung von Chlor oder unterchloriger Säure auf Naphtole, Naphtochinone, Amidonaphtole u. s. w. (vgl. S. 389). Hierbei entstehen zunächst Ketoderivate des Naphthalins mit der Gruppe CO.CO oder CO.CCl<sub>2</sub>, welche die Spaltung erleiden (B. 20, 2890; 21, 2719). So entsteht aus Dichlor-β-naphtochinon Dichloroxyindencarbonsäure:



Dichlor-β-naphtochinon      Dichloroxyindencarbonsäure.

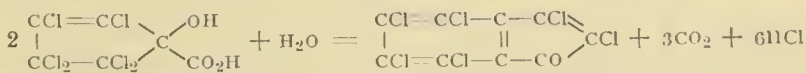
γ-Methylinden C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub>, Sdep. 206°, entsteht synthetisch aus Benzylacetone, ferner aus seiner Carbonsäure durch CO<sub>2</sub> Abspaltung. Bz.-Amido-β-methyl-, -aethyl-, -isopropylinden, Schmp. 98°, 89° und 84° (s. o.).

β-Indencarbonsäure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>.COOH, Schmp. 222—230°, entsteht durch Einwirkung von Brom bei 100° auf eine Chloroformlösung von Hydrindencarbonsäure (s. u.). γ-Methyl-β-indencarbonsäure, Schmp. 200°, aus Benzylacetessigester.

β,γ-Dichlor-α-oxindencarbonsäure, Schmp. 100°, aus β-Dichlornaphtochinon (s. o.), wird durch Chromsäure zu Dichlorindon oxydirt.

β,γ-Dichlor- und Dibromindon C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:C<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>O, Schmp. 90° und 123°, werden synthetisch aus Dichlor- und Dibromzimmtsäure erhalten; das γ-Chloratom ist in diesen Substanzen beim Erwärmen mit Natronlauge bez. fetten oder aromatischen Aminen leicht durch OH und NHR ersetzbar. β-Chlor- und β-Brom-γ-oxindon, Schmp. 114° und 119°. β-Chlor- und Brom-anilidoindon, Schmp. 204° und 170°. Durch Erwärmen mit conc. Schwefelsäure wird die Chloroxyindencarbonsäure in β-Chlorindon-γ-carbonsäure umgewandelt (B. 28, R. 279).

Perchlorindon C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>:C<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O, Schmp. 149°, entsteht in eigenthümlicher Reaction aus einem Pentenderivat, der Hexachloroxy-R-pentencarbonsäure, dem Spaltungsproduct von Hexachlordiketo-R-hexen, durch Erwärmen mit Wasser oder Natriumacetatlösung (A. 272, 243; B. 26, 521):



Hexachloroxypentencarbonsäure      Perchlorindon.

Hydrindenderivate: Hydrinden C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, Oel, Sdep. 177°, entsteht durch Reduction von Inden mit Na und Alkohol. Dichlor- und Dibromhydrinden C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>, Oel und Schmp. 44°, geben beim Erwärmen mit Wasser Chlor- und Bromoxyhydrinden, Schmp. 129° und 131°, die in der Kälte durch Ammoniak in Amidooxyhydrinden, Schmp. 133°, umgewandelt werden; letzteres geht durch salpetrige Säure in β,γ-Dioxyhydrinden, Hydrindenglycol C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>:C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>, Schmp. 120°, über (B. 26, 1539).

Hydrinden-β-methyl-, -aethyl- und -phenylketon entstehen durch Destillation von Hydrindencarbonsäure mit Benzoësäure, Propionsäure und Essigsäure (B. 26, 2251).

Hydrinden-β-carbonsäure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH.CO<sub>2</sub>H, Schmp. 130°, wird durch Destillation seiner Salze in Inden, durch Brom in Indencarbonsäure übergeführt, durch MnO<sub>4</sub>K zu o-Carbophenylglyoxylsäure (S. 260) oxydirt. Sie entsteht durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung aus Hydrinden-β-dicarbonsäure, Schmp. 199°, deren Ester synthetisch aus Xylylenbromid mit Malonsäureester gebildet wird; mit Acetessigester wird β-Acethydrindencarbonsäureester C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C <math display="block">\begin{array}{c} \text{COCH}\_3 \\ | \\ \text{CO}\_2\text{R} \end{array} erhalten.



$\alpha$ -Hydrindon  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CH}_2\text{CO}\rangle\text{CH}_2$ , Schmp.  $41^\circ$ , Sdep.  $244^\circ$ , entsteht durch trockene Destillation von o-Carbohydrozimmtsäure (S. 239), sowie aus o-Cyanhydrozimmtsäureester (S. 239) beim Erwärmen mit conc. Salzsäure. Phenylhydrazon Schmp.  $131^\circ$ . Das Oxim, Schmp.  $146^\circ$ , wird durch Reduction in  $\alpha$ -Amidohydrinden, Sdep.  $220^\circ$ , und dieses durch  $\text{N}_2\text{O}_3$  in  $\alpha$ -Oxyhydrinden, Schmp.  $54^\circ$ , übergeführt (B. 26, R. 708).

Durch Erhitzen von o-, m- und p-Methylhydrozimmtsäure entstehen o-, m- und p-Methyl- $\alpha$ -hydrindon, auf deren Constitution aus der Oxydation zu verschiedenen Methyl-o-phthalsäuren geschlossen werden kann. Aehnlich verhalten sich Bz.-Chlor-, Brom-, Jod- und Nitrohydrindone (B. 25, 2095).

$\beta$ -Methyl- $\alpha$ -hydrindon, Sdep.  $168^\circ$  (11 mm), und  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -hydrindon, Schmp.  $78^\circ$ , entstehen aus  $\alpha$ -Methyl- und Phenylhydrozimmtsäure; durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge wird das  $\beta$ -Phenylhydrindon theils in  $\beta$ -Phenyl-oxyhydrindon, Schmp.  $129^\circ$ , theils durch Ringspaltung in Desoxybenzoïn-o-carbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$  (S. 374) übergeführt (B. 26, 2095).  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -hydrindon, Schmp.  $78^\circ$ , entsteht aus  $\beta,\beta$ -Diphenylpropionsäure (B. 26, 2128).

Tetrachlor- $\alpha$ -hydrindon  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CCl}_4\text{O}$ , Schmp.  $108^\circ$ , das Additionsproduct von Chlor an Dichlorindon (S. 383), wird durch Erwärmen mit alkoh. Natronlauge leicht zu o-Trichlorvinylbenzoësäure gespalten (S. 268). Chlordibromhydrindon- $\gamma$ -carbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot[\text{CClBr}_2\text{O}(\text{COOH})]$ , Schmp.  $171^\circ$ , aus Chlorindon- $\gamma$ -carbonsäure (S. 383) und Brom, wird ebenso zu einer substituirten Homophthalsäure gespalten (S. 389).

$\beta$ -Hydrindon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{CO}$ , Schmp.  $61^\circ$ , Sdep.  $220$ — $225^\circ$  u. Zer. aus o-phenylendiessigsäurem Kalk (S. 239); Hydrazon Schmp.  $120^\circ$ . Das Oxim, Schmp.  $155^\circ$ , giebt durch Rednetion  $\beta$ -Amidohydrinden (B. 26, R. 709).

$\alpha,\gamma$ -Diketohydrinden  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH}_2$ , Schmp.  $130^\circ$  u. Zers., entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.), bildet farblose Nadeln, die sich in Alkalien leicht mit gelber Farbe lösen; die H Atome der zwischen den beiden Ketogruppen befindlichen Methylengruppe haben sauren Charakter. Mit Phenylhydrazin bildet es ein Monohydrazon, Schmp.  $163^\circ$ , und ein Dihydrazon  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}:\text{NNHC}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ , Schmp.  $171^\circ$ ; durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid wird das Monohydrazon eines Triketohydrindens  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}:\text{NNHC}_6\text{H}_5$  gewonnen, das auch durch Spaltung von Benzal-diketohydrinden  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ , dem Condensationsproduct von Benzaldehyd mit Diketohydrinden, durch Phenylhydrazin entsteht. Durch Erwärmen des Diketohydrindens für sich oder Kochen mit Wasser bildet sich Anhydrobisdiketohydrinden  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}\langle\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\rangle\text{CO}$ , welches intensiv gefärbte Metallverbindungen liefert; durch Phenylhydrazin wird diese Substanz in zwei Moleküle Diketohydrindendihydrazon gespalten (A. 277, 362).  $\beta$ -Methyldiketohydrinden  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CHCH}_3$ , Schmp.  $85^\circ$ , entsteht aus seiner Carbonsäure, sowie durch Umlagerung von Aethylidenphthalid (S. 282, 382); seine Natriumverbindung giebt mit Jodmethyl  $\beta$ -Dimethyldiketohydrinden  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$ , das auch aus der Dinatriumverbindung der Diketohydrinden-carbonsäure mit  $\text{JCH}_3$  gewonnen wird.  $\beta$ -Phenyldiketohydrinden, Schmp.  $145^\circ$ , wird aus Benzalphthalid, Bisdiketohydrinden  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$ , violette Nadeln, Schmp. über  $350^\circ$ , aus Aethindiphtalyl (S. 380) erhalten (B. 26, 2576).

$\beta$ -Acetyl- und Benzoyldiketohydrinden  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{CH}\cdot\text{COR}$ , Schmp.  $110^\circ$



und  $108^{\circ}$ , aus Phthalsäureester mit Aceton und Acetophenon, scheinen durch Alkalien sehr leicht aufspaltbar zu sein (B. **27**, 104).

$\beta$ -Dichlordiketohydrinden  $C_6H_4(CO)_2CCl_2$ , Schmp.  $125^{\circ}$ , entsteht durch Einwirkung von Chlor auf  $\gamma$ -Oxychlorindon (S. 383). Es wird durch verdünnte Natronlauge leicht in o-Phthalsäure gespalten (B. **21**, 491, 2380).

Diketohydrindencarbonsäureester  $C_6H_4(CO)_2CH.CO_2R$ , Schmp.  $75-78^{\circ}$ , aus Phthalsäureester mit Essigester und Natriumalkoholaten, wird ebenso wie die entsprechende Säure (B. **26**, 954) sehr leicht in Diketohydrinden übergeführt.  $\beta$ -Methyldiketohydrindencarbonsäureester  $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)CO_2R$ , aus Phthalsäureester und Propionsäureester.

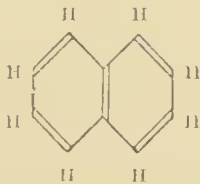
Eine Vereinigung des Pentenkerne mit zwei Benzolkernen, ein Dibenzopenten, stellt das **Fluoren** dar, welches in Gemeinschaft mit dem Chrysenfluoren und Picenfluoren erst im Anschluss an die condensirten Kerne der Phenanthrengruppe (S. 410, 412), Phenanthren, Chrysen und Picen, zu denen die erstgenannten Körper in nahen genetischen Beziehungen stehen, abgehandelt wird.

## 2. Naphthalingruppe.<sup>1)</sup>

Das Naphthalin  $C_{10}H_8$ , unter den Destillationsproducten des Steinkohlentheers 1816 von Garden aufgefunden, zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Benzol, von dem es sich durch die Zusammensetzungsdifferenz  $C_4H_2$  unterscheidet. Es entsteht gleich dem Benzol durch Einwirkung von Glühhitze auf verschiedene Kohlenstoffverbindungen, daher sein Vorkommen im Steinkohlentheer. Durch Ersetzung der Wasserstoffatome leitet sich vom Naphthalin eine Reihe von den Benzolkörpern ganz analogen Derivaten ab. Von den zahlreichen Abkömmlingen des Naphthalin werden im Folgenden nur die wichtigeren berücksichtigt.

### Constitution des Naphthalinkernes.

Das Verhalten des Naphthalins wird in befriedigender Weise durch die zuerst von Erlenmeyer sen. (A. **137**, 346) aufgestellte Formel erklärt:

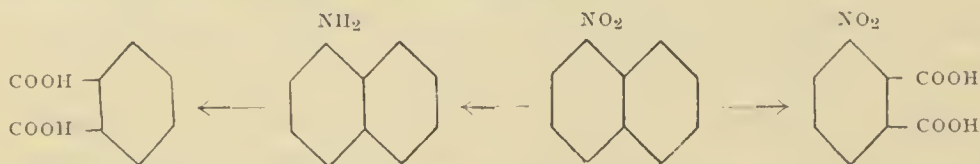


derzufolge dasselbe aus 2 Benzolkernen besteht, denen zwei in Orthostellung befindliche C-Atome gemeinsam sind. Bewiesen wurde diese Formel von Graebe 1866 (A. **149**, 20).

Das Vorhandensein eines Benzolkerns ergibt sich aus der Oxydation des Naphthalins zu o-Phthalsäure (S. 19, 233). Durch Oxydation von Dichlornaphthochinon  $C_{10}H_4Cl_2O_2$  erhält man ebenfalls o-Phthalsäure; ver-

<sup>1)</sup> „Tabellarische Uebersicht der Naphthalinderivate“ von Reverdin und Fulda, Basel, Genf, Lyon 1894.

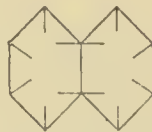
wandelt man aber das Dichlornaphtochinon mit  $\text{PCl}_5$  in Tetrachlornaphtalin, so giebt dieses durch Oxydation Tetrachlor-o-phthalsäure. Es ist also im zweiten Falle der Benzolkern oxydirt worden, der im ersteren unangegriffen blieb. Ein ganz ähnlicher Weg der Beweisführung wurde bereits früher (S. 19) erwähnt: Nitronaphtalin, durch Nitriren von Naphtalin erhalten, liefert Nitro-o-phthalsäure; Amidonaphtalin aber, durch Reduction des obigen Nitronaphtalins erhalten, liefert o-Phthalsäure:



Daraus geht hervor, dass das Naphtalin aus zwei symmetrisch condensirten Benzolkernen bestehen muss. Ueber andere Formeln, wie die „centrische“ von Bamberger und die Armstrong'sche Formel vgl. B. 23, R. 337, 692; 24, R. 651, 728:

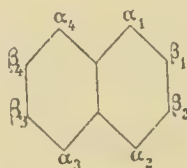


Bamberger



Armstrong.

**Isomerieen der Naphtalinderivate.** Die durch diese Formel des Naphtalins bedingten Isomerieen seiner Derivate stehen mit den thatsächlichen Verhältnissen in Uebereinstimmung. Man bezeichnet die Substituenten nach dem Schema:



Durch Ersatz eines H-Atoms im Naphtalin können stets zwei isomere Monoderivate entstehen, die man als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivate unterscheidet, je nachdem der Substituent dem, beiden Kernen gemeinschaft-

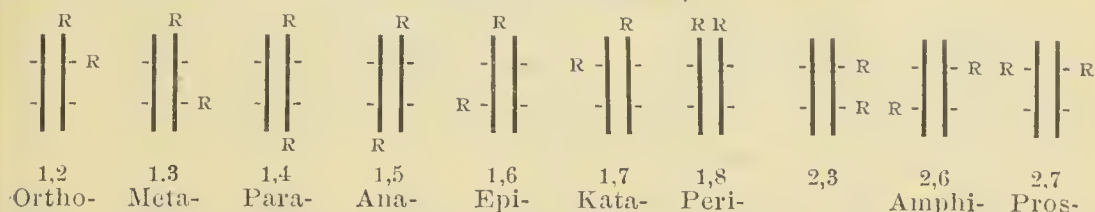
lichen, Complex  $\begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \parallel \\ \diagdown \text{C} \end{array}$  benachbart oder durch eine CH Gruppe davon ge-

trennt ist. Die Stellungen 1, 4, 5, 8 ( $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$ ) einerseits und 2, 3, 6, 7 ( $\beta_1, \beta_2, \beta_3, \beta_4$ ) sind gleichwerthig. Für die Gleichwerthigkeit der vier  $\alpha$ -Stellungen ist der Beweis von Liebermann (A. 183, 254) und Atterberg (B. 9, 1736) erbracht worden. Die hierbei angewendete Methode ist eine ähnliche wie die zum Nachweis der Gleichwerthigkeit der Benzolwasserstoffatome (S. 15) befolgte.

Ob ein Substituent  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Stellung einnimmt, entscheidet meist die Oxydation zu dem betreffenden o-Phthalsäurederivat, z. B. entsteht aus  $\alpha$ -Nitronaphtalin: [1,2,3]-Nitrophthalsäure, folglich muss die Nitrogruppe der Ansatzstelle des zweiten Benzolkerns im Naphtalin benachbart sein. Die Constitution des  $\alpha$ -Oxynaphtalins oder  $\alpha$ -Naphthols geht auch aus seiner Synthese mittelst Phenylisocrotonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  (S. 274) hervor. Ausserdem können nur  $\alpha$ -Derivate des Naphtalins in, dem p-Benzo-

chinon analoge Chinone übergeführt werden, da nur diese ein freies H-Atom in Parastellung zum Substituenten haben. Durch letzteren Umstand werden auch noch andere Eigenthümlichkeiten im Verhalten der Naphtalinderivate bedingt, so das Vereinigungsvermögen der Naphtole und Naphtylamine mit Diazokörpern (S. 398) u. a. m.

Disubstitutionsproducte des Naphtalins vermögen bei gleichen Substituenten bereits in zehn Isomeren aufzutreten, die man durch Zahlen oder Präpositionen (B. 26, R. 533) bezeichnet<sup>1)</sup>:



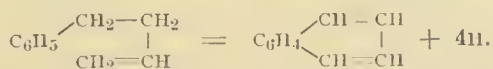
Die Stellung der Substituenten in Diderivaten lässt sich häufig ebenfalls durch das Oxydationsverfahren entscheiden, indem man dadurch zunächst feststellen kann, ob die Substituenten in demselben Kern (*isonuclear*) oder in verschiedenen Kernen (*heteronuclear*) stehen. Isonucleare Substitutionsproducte mit benachbarten Substituenten zeigen im Allgemeinen das nämliche Verhalten wie die Orthosubstitutionsproducte des Benzols, indem sie ähnliche Condensationsproducte (S. 82, 141, 145, 148) bilden wie jene. Indessen scheint ein Unterschied zwischen Stellungen, wie 1,2 und 2,3, zu bestehen; z. B. zeigen sich nur solche Amidonaphtaline zur Naphtochinolinringbildung (s. d.) befähigt, in denen sich der Pyridinring an  $\alpha$ - $\beta$ -ständige C-Atome anschliessen kann. Man muss annehmen, dass die doppelten Bindungen im Naphtalin nicht so leicht verschiebbar sind wie im Benzol (S. 23). Eigenthümlich ist ferner das Verhalten der 1,8- oder Peri-Diderivate des Naphtalins, welche ganz ähnlich den o-Diderivaten eine Reihe von Heteroringbildungen zeigen.

### Naphtalinringbildungen.

Naphtalin bildet sich durch pyrogene Condensation aus einer Reihe von Kohlenstoffverbindungen, wie *Aethylen*, *Acetylen*, *Aether* u. s. w. Wichtiger sind solche Bildungsweisen des Naphtalinkerns, bei denen bereits ein Benzolkern vorgebildet ist:

1) Ein Gemisch von *Benzol* und *Acetylen* durch glühende Rohre geleitet liefert Naphtalin (Bull. 7, 306).

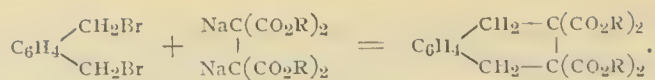
2) Beim Leiten von *Phenylbutylen*  $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2$  oder dessen Dibromid in Dampfform über glühenden Aetzkalk entsteht Naphtalin:



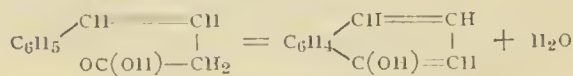
3) Aus *Nylylenbromid* und *Acetylentetracarbonsäureesternatrium* entsteht Tetrahydronaphtalintetracarbonsäureester, das beim Verseifen Tetrahydronaphtalindicarbonsäure liefert, deren Silbersalz durch Destillation in Naphtalin übergeht (Baeyer und Perkin, B. 17, 488; vgl. Bildung des Tetramethylen- und Indenrings S. 5 u. 382):

<sup>1)</sup> In dem folgenden Schema ist, in ähnlicher Weise wie bei dem Benzol (S. 18), das Doppelsechseck des Naphtalins durch zwei parallele Striche ersetzt.





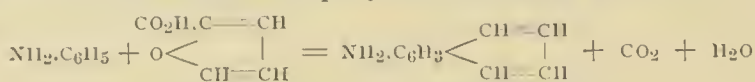
4) Aus *Phenylisocrotonsäure* bildet sich beim Erhitzen  $\alpha$ -Naphtol (Fittig u. Erdmann, B. **16**, 43; A. **247**, 372; **255**, 263; **275**, 284; vgl. Bildung von Indenderivaten S. 382):



Phenylisocrotonsäure  $\alpha$ -Naphtol.

Ganz ähnlich entstehen 5-, 6- und 7-*Chlor-1-naphtol* aus o-, m- und p-*Chlorphenylparaconsäure*, aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Methylparaconsäure*: 2- und 4-Methylnaphtole, aus  $\beta$ -*Benzallaerulinsäure*  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{l} \text{CH} \\ | \\ \text{OC}(\text{OH})-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \text{COCH}_3$   $\alpha$ -Naphtol-3-methylketon (B. **26**, 345) u. a. m.

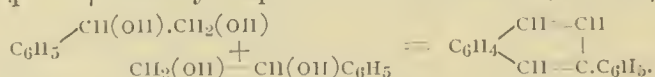
5) Beim Erhitzen von *Anilin* mit *Brenzschleimsäure* (s. d.) und Chlorzink auf 300° entsteht  $\alpha$ -Naphtylamin (B. **20**, R. 221):



Anilin Brenzschleimsäure  $\alpha$ -Naphtylamin.

Ähnlich bildet sich  $\alpha$ -Naphtylamin durch Erhitzen von HCl-Anilin mit Mamit unter Druck.

6) 2 Mol. Styrylenalkohol oder Phenylglycol (S. 241) werden durch verdünnte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\beta$ -Phenylnaphtalin condensirt (A. **240**, 137):

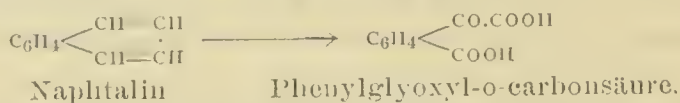


Als Zwischenproduct entsteht dabei Phenylacetaldehyd.

### Naphtalinringspaltungen.

Das Naphtalin und die meisten Naphtalinderivate werden durch energisch wirkende Oxydationsmittel in o-Phtalsäure und substituirte o-Phtalsäuren unter Zerstörung eines Benzolkernes übergeführt; erleichtert wird die Oxydation durch Einführung einer Amidogruppe in den zu oxydierenden Kern (vgl. S. 386). In manchen Fällen ist es gelungen, durch Mässigung der Oxydationswirkung Zwischenproducte dieser Reaction oder sogar die primären Ringspaltungsproducte festzuhalten.

1) Aufspaltung durch gelinde Oxydation: a) Naphtalin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Phtalsäure *Phenylglyoxyl-o-carbonsäure* (S. 260) (B. **28**, R. 490):



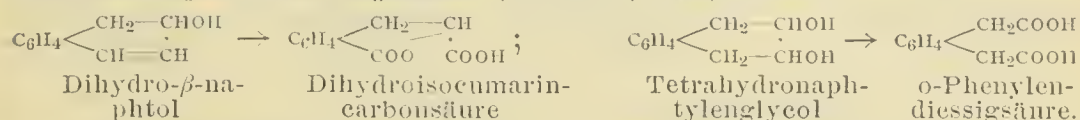
1b)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol mit alkalischer Permanganatlösung oxydirt liefern ebenfalls o-Carbophenylglyoxylsäure; aus  $\beta$ -Naphtol wurde bei vorsichtiger Oxydation neben andern Körpern o-*Zimmtcarbonsäure* (S. 283) erhalten (B. **10**, 115):



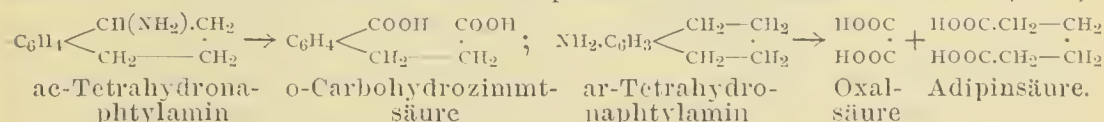
Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Nitronaphtalin mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  treten Producte auf, die bei der Reduction u. a. *Isatincarbonsäure*  $\text{NH}_2[3]\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} [1]\text{COOH} \\ | \\ [2]\text{COCOON} \end{array}$  er-

geben (B. 28, 1641). Naphtalsäure (S. 405) liefert *Phenylglyoxyldicarbonsäure* (S. 260).

1c) Besonders leicht gelingt die Spaltung hydrirter Naphtalinderivate (S. 407): Dihydro- $\beta$ -naphtol giebt mit Permanganat *Dihydroisocumarincarbonsäure*, Tetrahydronaphtylenglycol liefert mit Bichromat in der Kälte *Phenylen-o-diessigsäure* (S. 239) (B. 26, 1833):

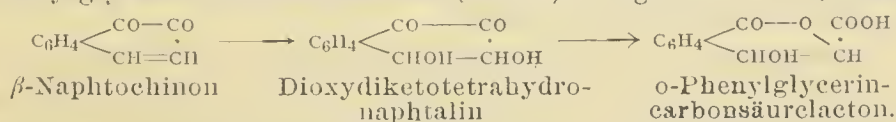


ac-Tetrahydronaphtylamin liefert mit Permanganat o-Hydrozimmtsäure (S. 238, 409), ar-Tetrahydronaphtylamin dagegen durch Oxydation des amidirten Benzolkerns Adipinsäure neben Oxalsäure (B. 22, 767):

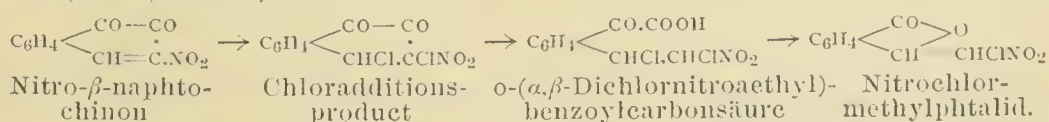


2) Aufspaltung durch gleichzeitige Chlorirung und Oxydation. Sehr mannigfaltig sind die Ringspaltungen, welche vom  $\beta$ -Naphtochinon und dessen Derivaten aus mittelst Chlor oder unterchloriger Säure bewirkt wurden, und welche den Benzolringsspaltungen (S. 28) ganz analog verlaufen. Dabei kann man zwei Gruppen unterscheiden: entweder es wird aus dem Naphtalinring zunächst ein Indenring gebildet, der dann weiterhin durch Spaltung in o-Derivate des Benzols übergeführt wird, wie beim Dichlornaphtochinon (s. u.); oder die Spaltung verläuft ohne intermediäre Indenbildung, wie beim  $\beta$ -Naphtochinon oder dem Nitro- $\beta$ -naphtochinon (s. u.) (Zincke, B. 27, 2753 u. a. O.).

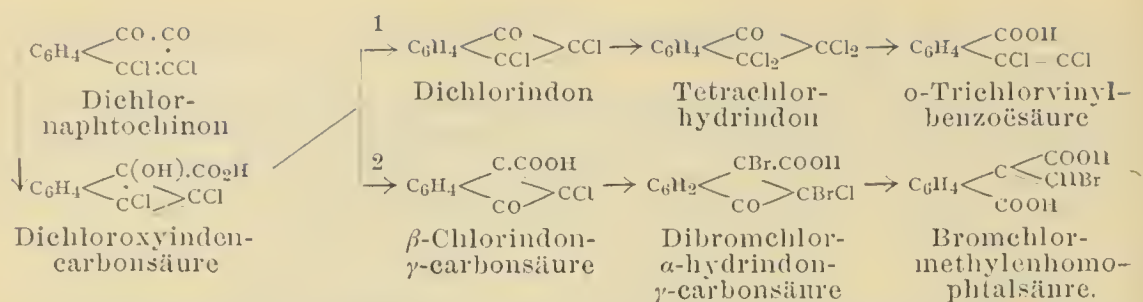
Beispiele: a)  $\beta$ -Naphtochinon liefert durch Einwirkung von unterchloriger Säure Dioxydiketotetrahydronaphtalin, welches durch Ringspaltung in o-Phenylglycerincarbonsäurelacton (S. 260) übergeführt wird (B. 25, 3599):



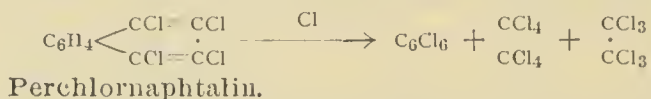
b) Nitro- $\beta$ -naphtochinon liefert mit Chlor zunächst ein Chloradditionsproduct, welches leicht unter Ringspaltung in o-( $\alpha,\beta$ -Dichlornitroethyl)-benzoylcarbonsäure übergeht; letztere giebt durch Oxydation mit Chromsäure unter Verlust von HCl und CO<sub>2</sub> Nitrochlor-methylphthalid, welches auch direct durch Behandlung des Nitrochinons mit Chlor und Wasser erhalten wird (B. 25, R. 732):



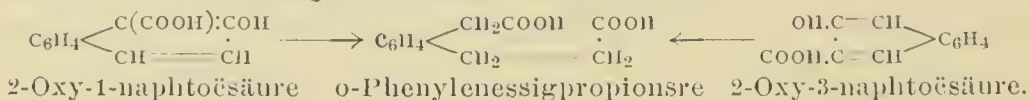
c) 3,4-Dichlor- $\beta$ -naphtochinon wird durch Alkali in Dichloroxyinden-carbonsäure (S. 383) umgelagert; letztere kann gespalten werden 1) indem man sie durch CrO<sub>3</sub> in Dichlorindon überführt, dessen Chloradditionsproduct, Tetrachlorhydrindon, durch alkoholisches Natron o-Trichlorvinylbenzoësäure liefert; oder 2) man erhitzt die Säure mit Vitriolöl auf 100° bis 110°, wobei sie in  $\beta$ -Chlorindon- $\gamma$ -carbonsäure übergeht; das Bromadditionsproduct letzterer Säure wird durch Alkali zu  $\alpha$ -Chlorbrommethylenhomophthalsäure gespalten (B. 28, R. 279):



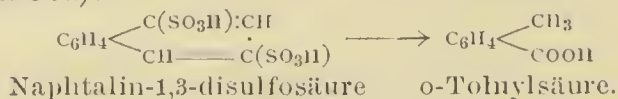
3) Perchlornaphtalin wird beim Erwärmen mit  $\text{SbCl}_5$  auf  $280^\circ$  bis  $300^\circ$  in Perchlorbenzol, Tetrachlormethan und Hexachloraethan zerlegt (B. 9, 1486):



4) Aufspaltung durch Reduction in alkalischer Lösung. Der Ringspaltung der Salicylsäure (S. 30) analog ist diejenige, welche die 2,1- und 2,3-Oxynaphtoësäure (S. 405) durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholischen Lösungen erleiden (A. 286, 268):



5) Eine eigenthümliche Spaltung erleiden Naphtalindisulfosäuren, Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren, welche die Substituenten in 1,3-Stellung enthalten, indem sie beim Schmelzen mit Kali o-Tolnysäure liefern (B. 28, R. 364):



Aehnlich bilden 1,3,6- und 1,3,8-Naphtalintrisulfosäure beim Schmelzen mit Kali: m-Kresol (Ch. Z. 1895, Nr. 48).

Das **Naphtalin**  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , Schmp.  $79^\circ$ , Sdep.  $218^\circ$ , findet sich im Steinkohlentheer und wird aus dem von  $180$ – $300^\circ$  destillirenden Theil durch Auskrystallisiren gewonnen. Man reinigt es durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation. Es ist in kaltem Alkohol schwer, in Aether und heissem Alkohol leicht löslich, krystallisirt und sublimirt in glänzenden Blättern. Naphtalin ist ausgezeichnet durch seine grosse Flüchtigkeit und besitzt einen charakteristischen Geruch. Mit *Pikrinsäure* bildet es eine krystallinische Doppelverbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_8 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ , Schmp.  $149^\circ$  (Fritzsche, J. 1857, 456); ähnliche Doppelverbindungen liefern m- und p-Dinitrobenzol, Trinitrobenzol, Trinitrotoluol u. a. m.

Technisch wird Naphtalin zur Darstellung von Phtalsäure und Farbstoffen verwandt. Es dient ferner zur Carburirung von Wassergas; wegen seiner stark antiseptischen Eigenschaften, sowie der betäubenden Wirkung auf niedere Thiere wird es häufig als Mittel gegen Schimmelpilze, Krätze, Motten u. s. w. angewandt.

Vermöge seiner ungesättigten Bindungen addirt das Naphtalin unter geeigneten Bedingungen Wasserstoff und Chlor; die dadurch entstehenden

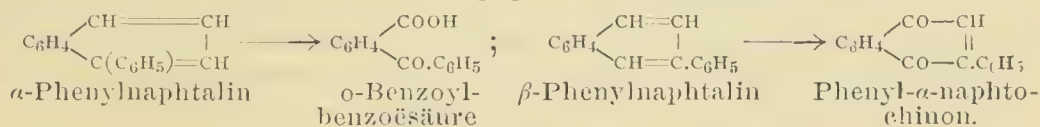


den Verbindungen werden im Verein mit den anderen Hydronaphtalinderivaten zum Schluss der Naphtalingruppe beschrieben. Durch Halogen, Salpetersäure, Schwefelsäure wird das Naphtalin, analog dem Benzol, chlorirt, nitriert, sulfurirt. Ueber Oxydationsproducte des Naphtalins s. S. 388.

**Homologe Naphtaline.** Die methyilirten Naphtaline finden sich im Steinkohlentheer. Alkyilirte Naphtaline werden ferner erhalten aus Bromnaphtalinen mit Alkylhalogeniden und Natrium und aus Naphtalin mit Alkyljodiden oder -bromiden und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ :

	Schmp.	Sdep.
$\alpha$ -Methylnaphtalin . $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha\text{-CH}_3$	$-20^0$	$240-243^0$
$\beta$ -Methylnaphtalin . $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-CH}_3$	$+32,5^0$	$241-242^0$ (B. 25, R. 857).
1,4-Dimethylnaphtalin $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,4-(CH}_3)_2$	flüssig	$262-264^0$ (B. 28, R. 619).
$\alpha$ -Aethylnaphtalin . $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha\text{-C}_2\text{H}_5$	flüssig	$258^0$
$\beta$ -Aethylnaphtalin . $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-C}_2\text{H}_5$	$-19^0$	$251^0$
Butylnaphtalin . $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-C}_4\text{H}_9$	—	$280^0$ (B. 27, 1623).
$\alpha$ -Phenylnaphtalin . $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\alpha\text{-C}_6\text{H}_5$	$0^0$	$325^0$
$\beta$ -Phenylnaphtalin . $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-}\beta\text{-C}_6\text{H}_5$	$102^0$	—

$\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylnaphtalin sind durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Naphtalin unter Zusatz von  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  erhalten worden (vgl. S. 91).  $\beta$ -Phenylnaphtalin entsteht auch aus Brombenzol und Naphtalin beim Leiten der Dämpfe durch glühende Röhren, ferner durch Condensation von 2 Mol. Phenylglycol (S. 388) (B. 26, 1119, 1748). Die Constitution der beiden isomeren Phenylnaphtaline kann aus ihren Oxydationsproducten geschlossen werden:  $\alpha$ -Phenylnaphtalin liefert o-Benzoylbenzoësäure,  $\beta$ -Phenylnaphtalin dagegen Phenyl- $\alpha$ -naphtochinon:



## Substituirte Naphtaline.

1) **Halogenderivate des Naphtalins.** Halogenderivate des Naphtalins entstehen 1) durch directe Substitution der H-Atome durch Halogene; 2) durch Ersatz von  $\text{NH}_2$ -Gruppen in Amidonaphtalinen durch Halogene, nach der Griess'schen Reaction (S. 42); 3) durch Ersatz von OH-, sowie auch von  $\text{SO}_3\text{H}$ - und  $\text{NO}_2$ -Gruppen in Oxy-, Nitro- oder Sulfosäurederivaten des Naphtalins durch Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$ .

Die Bindung der Halogene und ebenso der anderen Substituenten wie  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$  (vgl. B. 26, 3028) ist in den Naphtalinderivaten eine minder feste als in den entsprechenden Benzolabkömmlingen.

**Fluornaphtaline**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{F}$ ,  $\alpha$ - Sdep.  $216^0$ ,  $\beta$ - Schmp.  $59^0$ , Sdep.  $213^0$ .

**Chlornaphtaline**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}$ ,  $\alpha$ - Sdep.  $263^0$ ,  $\beta$ - Schmp.  $56^0$ , Sdep.  $265^0$ ;  $\alpha$ -Chlornaphtalin entsteht 1) beim Chloriren von siedendem Naphtalin, ferner 2) aus Naphtalindichlorid mit alkoh. Kali, 3) aus Naphtalin- $\alpha$ -sulfosäure mit  $\text{PCl}_5$ , 4) aus  $\alpha$ -Amidonaphtalin;  $\beta$ -Chlornaphtalin wird aus  $\beta$ -Amidonaphtalin oder aus  $\beta$ -Naphtol gewonnen. **Dichlornaphtaline**  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_2$ : es sind alle zehn möglichen Isomeren bekannt: 1,2- Schmp.  $35^0$ , Sdep.  $281^0$ ; 1,3- Schmp.  $61^0$ , Sdep.  $289^0$ ; 1,4- Schmp.  $68^0$ , Sdep.  $287^0$ ;

1,5- Schmp.  $107^{\circ}$ ; 1,6- Schmp.  $48^{\circ}$ ; 1,7- Schmp.  $62^{\circ}$ , Sdep.  $286^{\circ}$ ; 1,8- Schmp.  $83^{\circ}$ ; 2,3- Schmp.  $120^{\circ}$ ; 2,6- Schmp.  $135^{\circ}$ , Sdep.  $285^{\circ}$ ; 2,7- Schmp.  $114^{\circ}$  (B. **24**, 3475, R. 653, 704, 709; **26**, R. 536).

Pentachlornaphtalin  $C_{10}H_3Cl_5$ , Schmp.  $168^{\circ}$ , Perchlornaphtalin  $C_{10}Cl_8$ , Schmp.  $203^{\circ}$ , Sdep.  $403^{\circ}$ .

Bromnaphtaline  $C_{10}H_7Br$ ,  $\alpha$ - Schmp.  $5^{\circ}$ , Sdep.  $279^{\circ}$ ;  $\beta$ - Schmp.  $59^{\circ}$ , Sdep.  $282^{\circ}$ . Jodnaphtaline  $C_{10}H_7J$ ,  $\alpha$ -Verbindung, Oel, Sdep.  $305^{\circ}$ ;  $\beta$ -Verbindung, Schmp.  $54,5^{\circ}$ .  $\alpha$ -Jodnaphtalin wird auch durch Eintragen von Jod in eine Lösung von Quecksilberdinaphtyl  $Hg(C_{10}H_7)_2$  in Schwefelkohlenstoff gewonnen. Ueber Naphtyljodidchloride und Jodosonaphtaline s. B. **27**, 599.

2) **Nitronaphtaline**:  $\alpha$ -Nitronaphtalin  $C_{10}H_7\alpha\text{-NO}_2$ , gelbe Nadeln, Schmp.  $61^{\circ}$ , Sdep.  $304^{\circ}$ , entsteht bei der Behandlung von Naphtalin mit Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur; es liefert mit  $PCl_5$  erhitzt:  $\alpha$ -Chlornaphtalin, durch Oxydation mit Chromsäure:  $\nu$ -Nitrophthalsäure, mit  $MnO_4K$ , s. S. 388).  $\beta$ -Nitronaphtalin, Schmp.  $79^{\circ}$ , wird aus  $\beta$ -Nitronaphtylamin durch Ersatz der  $NH_2$ -Gruppe durch Wasserstoff, oder besser aus  $\beta$ -Diazonaphtaliminitrit  $C_{10}H_7.N=N.O.NO$  mit  $Cu_2O$  gewonnen (B. **20**, 1494). Verschiedene Dinitronaphtaline wurden durch Nitriren von Naphtalin bei höheren Temperaturen erhalten: 1,5- ( $\alpha$ -) Verbindung, Schmp.  $216^{\circ}$ ; die 1,8- ( $\beta$ -) Verbindung, Schmp.  $170^{\circ}$ , liefert beim Erhitzen mit CNK sog. *naphtocyaminsaures* Kalium  $C_{28}H_{17}N_8O_9K$ ; aus beiden Dinitronaphtalinen entsteht durch Erhitzen mit  $SO_4H_2$  und reduzierenden Mitteln *Naphtazarin* oder Dioxynaphtochinon (B. **27**, R. 959); das 1,3- ( $\gamma$ -) Dinitronaphtalin Schmp.  $144^{\circ}$ , wird aus Amidodinitronaphtalin gewonnen. Auch bei sehr niedrigen Temperaturen,  $-50$ — $-55^{\circ}$ , entstehen aus Naphtalin mit Salpetersäure verschiedene Dinitronaphtaline (B. **26**, R. 362). Durch längeres Kochen von Naphtalin oder Dinitronaphtalinen mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure (B. **28**, 367) entstehen Tri- und Tetranitronaphtaline; letztere explodiren zum Theil beim Erhitzen heftig.

3) **Nitrosonaphtaline**: Mononitrosonaphtalin  $C_{10}H_7.NO$ , Schmp.  $89^{\circ}$ , Zersetz.  $134^{\circ}$ , wird durch Einwirkung von  $NOBr$  auf Quecksilberdinaphtyl gewonnen. 1,4-Dinitrosonaphtalin, bei  $120^{\circ}$  verpuffendes Pulver, entsteht aus  $\alpha$ -Naphtochinondioxim (S. 403) durch Oxydation mit rothem Blutlaugensalz; ähnlich entsteht aus  $\beta$ -Naphtochinondioxim 1,2-Dinitrosonaphtalin, Schmp.  $127^{\circ}$  (B. **19**, 349; **21**, 434).

4) **Amidonaphtaline, Naphtylamine**. a) Primäre Amine. Im Gegensatz zu den Anilinen werden die Naphtylamine leicht gewonnen durch Erhitzen der Oxynaphtaline oder Naphtole mit Chlorzink-Ammoniak (S. 56).

$\alpha$ -Naphtylamin  $C_{10}H_7\alpha\text{-NH}_2$ , Schmp.  $50^{\circ}$ , Sdep.  $300^{\circ}$ , wird durch Reduction von  $\alpha$ -Nitronaphtalin oder durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphtol mit  $ZnCl_2$ - oder  $CaCl_2$ -Ammoniak auf  $250^{\circ}$  erhalten und bildet sich auch beim Erhitzen von Anilin und Chlorzink mit Brenzschleimsäure (S. 388). Es krystallisirt in flachen Nadeln, besonders schön aus Anilin, färbt sich an der Luft roth, sublimirt leicht und besitzt einen unangenehmen stechenden Geruch. Es verhält sich im allgemeinen den Phenylaminen ganz ähnlich (vgl. S. 55). Durch Na in amylalkoholischer Lösung wird es zu  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin (S. 408) re-

ducirt, durch Kochen mit Chromsäure zu  $\alpha$ -Naphtochinon oxydirt. In den Lösungen der Salze des  $\alpha$ -Naphtylamins erzeugen Oxydationsmittel, wie Eisenchlorid, Chromsäure, Silbernitrat, einen azurblauen Niederschlag (*Oxynaphtylamin*  $C_{10}H_9NO$ : A. **129**, 255).

$\beta$ -Naphtylamin, Schmp.  $112^\circ$ , Sdep.  $294^\circ$ , aus  $\beta$ -Naphtol und  $ZnCl_2$ -Ammoniak, ist geruchlos und wird durch Eisenchlorid u. dergl. nicht gefärbt, durch Chamäleonlösung wird es zu Phtalsäure oxydirt. Durch Reduction liefert es  $\beta$ -Tetrahydronaphtylamin.

b) Secundäre und tertiäre Naphtylamine: Naphtylalkylamine entstehen analog den Alkylanilinen aus Naphtylaminen mit Halogenalkylen oder Erhitzen der HCl-Naphtylamine mit Alkoholen:  $\alpha$ -Naphtylmethylamin  $C_{10}H_7NHCH_3$ , Sdep.  $293^\circ$ ;  $\alpha$ -Naphtyläthylamin, Sdep.  $303^\circ$ ;  $\beta$ -Naphtyldimethylamin  $C_{10}H_7\beta-N(CH_3)_2$ , Schmp.  $46^\circ$ , Sdep.  $305^\circ$  (B. **13**, 2053). Beim Erhitzen von HCl- $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylamin mit Anilin und Chlorzink entstehen die Phenylnaphtylamine  $C_{10}H_7NH.C_6H_5$ . Beim Erhitzen der Naphtylamine mit  $ZnCl_2$  oder mit HCl auf  $180$ – $190^\circ$ , oder mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtol entstehen verschiedene Dinaphtylamine.  $\beta,\beta$ -Dinaphtylamin  $C_{10}H_7\beta-NH\beta-C_{10}H_7$ , Schmp.  $171^\circ$ , Sdep.  $471^\circ$ , tritt als Nebenproduct bei der technischen Darstellung von  $\beta$ -Naphtylamin auf. Es zerfällt mit conc. Salzsäure auf  $150^\circ$  erhitzt in  $\beta$ -Naphtylamin und  $\beta$ -Naphtol. Mit Schwefel erhitzt liefert es das dem Thiodiphenylamin (S. 146) entsprechende Thiodinaphtylamin  $NH(C_{10}H_6)_2S$ . Durch Einwirkung von Schwefelsäure (80 pct.) auf  $\beta$ -Naphtylamin bei Gegenwart von Oxydationsmitteln entsteht durch Verkettung zweier Naphtalinkerne *Naphtidin*  $(C_{10}H_6.NH_2)_2$  (B. **25**, R. 949) (S. 406).

c) Säurederivate der Naphtylamine gleichen vollkommen denjenigen der Aniline (vgl. S. 66–77). Bemerkenswerth ist das Verhalten der Naphtylbenzolsulfamide  $C_{10}H_7.NH.SO_2C_6H_5$ , welche in hohem Grade in ihrem Verhalten den Naphtolen (S. 396) gleichen, indem sie in Alkalien löslich sind, mit Diazosalzen in ganz ähnlicher Weise kuppeln u. s. w. (B. **27**, 2370). Ueber Naphtylcarbaminchloräthylester  $C_{10}H_7.NH.COOC_2H_4Cl$  und deren Umsetzungsproducte vgl. B. **25**, R. 9.

d) Substituirte Naphtylamine: Halogensubstituirte Naphtylamine bilden sich durch directe Substitution oder aus den substituirten Naphtolen mit  $NH_3$ . Nitriert man Acet- $\alpha$ -naphtylamin und verseift darauf, so entstehen 1,2- und 1,4-Nitronaphtylamin. Die 1,4-Verbindung, Schmp.  $191^\circ$ , giebt durch Oxydation  $\alpha$ -Naphtochinon, durch Eliminirung der  $NH_2$ -Gruppe:  $\alpha$ -Nitronaphtalin, durch Kochen mit Kalilauge: 1,1-Nitronaphtol (B. **19**, 796; **25**, R. 432); die 1,2-Verbindung, Schmp.  $144^\circ$ , liefert  $\beta$ -Nitronaphtalin (S. 392) und 2,1-Nitronaphtol (S. 397).

Durch Nitriren von Acet- $\beta$ -naphtylamin und Verseifen der Acetverbindung entsteht 1-Nitro-2-naphtylamin, Schmp.  $127^\circ$ , welches mit  $N_2O_3$  und Alkohol  $\alpha$ -Nitro-naphtalin liefert. Durch Eintragen von salpetersaurem  $\beta$ -Naphtylamin in conc.  $H_2SO_4$  entstehen 2,5- und 2,8-Nitronaphtylamin (B. **25**, 2076).

e) Naphtylendiamine: Diamidonaphtaline, Naphtylendiamine sind durch Reduction von Dinitro- und Nitroamidonaphtalinen, ferner durch Spaltung von Amidoazonaphtalinen und aus Dioxy- und Amidooxynaphtalinen durch Erhitzen mit  $NH_3$  erhalten worden (B. **21**, R. 839; **22**, R. 42; **26**, 188). Die o-Naphtylendiamine eignen sich wie die o-Phenylendiamine



zu Condensationsreactionen, indem sie *Naphtoderivate heterocyclischer Ringe* (vgl. S. 82) bilden. Den o-Naphtylendiaminen gleichen hierin bis zu einem gewissen Grade die 1,8- oder *Peri*-verbindungen (S. 387).

1,2-Naphtylendiamin, Schmp.  $98^{\circ}$ , aus  $\beta$ -Nitro- $\alpha$ -naphtylamin und aus  $\beta$ -Naphtochinondioxim (S. 403) durch Reduction gewonnen, und 2,3-Naphtylendiamin, Schmp.  $191^{\circ}$ , aus 2,3-Dioxynaphtalin mit  $\text{NH}_3$  bei  $240^{\circ}$ , geben mit  $\text{N}_2\text{O}_5$  *Naphtoazimide*, mit Carbonsäuren *Anhydrobasen*, mit o-Diketonen *Chinoxaline* u. s. w. (B. **25**, 2714; **26**, 188; **27**, 761). Ganz ähnliche Heteroringbildungen zeigt das 1,8- (Peri-) Naphtylendiamin, Schmp.  $67^{\circ}$ , aus 1,8-Dinitro- oder 1,8-Dioxynaphtalin; jedoch condensirt es sich im Gegensatz zu den o-Diaminen nicht mit o-Diketonen, wie Phenanthrenchinon, zu *Azinen* (B. **22**, 861).

1,3- (m-) Naphtylendiaminderivate erhält man auch aus Naphtylaminsulfosäuren (S. 395), welche die  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe in Metastellung zum  $\text{NH}_2$  enthalten, durch Einwirkung von Aminen.

1,4-Naphtylendiamin, Schmp.  $120^{\circ}$ , durch Spaltung von  $\alpha$ -Amidoazonaphtalin mit Zn und Salzsäure oder aus  $\alpha$ -Nitroamidonaphtalin gewonnen, bildet mit  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$   $\alpha$ -Naphtochinon, mit Chlorkalk Naphtochinondichlorimid. 2,5- und 2,8-Naphtylendiamin vgl. B. **25**, 2080, 2082.

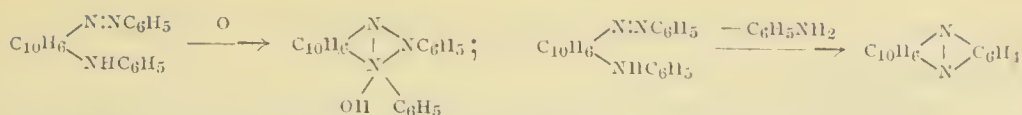
5) Diazo- und Azoverbindungen des Naphtalins: Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder Natriumnitrit auf die Salze der Naphtylamine entstehen Diazoverbindungen des Naphtalins, welche den Benzoldiazoverbindungen (S. 85) analog mit Anilinen und Phenolen Azofarbstoffe bilden.

Azonaphthaline konnten nicht wie die Azobenzole durch Reduction von Nitronaphtalinen erhalten werden:  $\alpha$ -Azonaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}=\text{NC}_{10}\text{H}_7$ , Schmp.  $190^{\circ}$ , entsteht aus Amidoazonaphtalin (s. u.) durch Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol. Es bildet rothe oder stahlblaue Prismen, sublimirt leicht und löst sich in conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit blauer Farbe. Aehnlich wurden gewonnen Benzolazonaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $65^{\circ}$ . o-Toluolazonaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}_2\text{C}_7\text{H}_7$ , Schmp.  $52^{\circ}$  (B. **26**, 143). Eine gemischte Azoverbindung ist der Naphtylazoacetessigester  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{N}_2\cdot\text{CH}(\text{COCH}_3)\text{CO}_2\text{R}$ , Schmp.  $94^{\circ}$ , welcher aus Diazonaphtalinchlorid mit Natracetessigester entsteht, durch Kali in Naphtylazoaceton, durch Säurespaltung in Naphtylazoessigsäure übergeführt wird (B. **24**, R. 571).

Amidoazonaphthaline:  $\alpha$ -Amidoazonaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\alpha\text{-N}_2\cdot\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_6\cdot\alpha_1\text{-NH}_2$ , Schmp.  $175^{\circ}$ , wird durch Vermischen einer Lösung von 2 Mol.  $\text{HCl}$ -Naphtylamin mit 1 Mol. Natriumnitrit erhalten, indem sich das zunächst entstehende Diazoamidonaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\cdot\text{NHC}_{10}\text{H}_7$  (vgl. S. 92) umlagert. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wird  $\alpha$ -Amidoazonaphtylamin in  $\alpha$ -Naphtylamin und 1,4-Naphtylendiamin zerlegt; beim Erhitzen mit  $\text{HCl}$ -Naphtylamin geht es in *Naphtalinroth*, einen Safraninfarbstoff über.  $\beta$ -Amidoazonaphtalin, Schmp.  $156^{\circ}$ , aus  $\beta$ -Naphtylamin (B. **19**, 1282).

$\alpha$ -Naphtylaminazobenzolsulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{NH}_2$ , aus Sulfanilsäure mit  $\text{HCl}$ -Naphtylamin, wird durch Kali *orange*, durch Säuren *roth* gefärbt (Reaction auf salpetrige Säure).

Die o-Azoverbindungen der  $\beta$ -Naphtylalphaniline, wie Benzolazo- $\beta$ -naphtylphenylamin  $\text{C}_{10}\text{H}_6\left\{\begin{array}{l} 1.\text{N}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ 2.\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}\right.$ , geben durch Oxydationsmittel *Ammoniumbasen* der *Pseudoazimidgruppe*, durch Erhitzen mit starken Mineralsäuren unter Anilinabspaltung *Naphtophenazine* (B. **28**, 328):



Ueber die Constitution der Einwirkungsproducte von Diazosalzen auf  $\beta$ -Naphtylamine vgl. auch B. 18, 3132; 20, 1167; 24, R. 765.

6) Hydrazinverbindungen des Naphtalins: Dem Hydrazobenzol entspricht das **Hydrazonaphtalin**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH.NHC}_{10}\text{H}_7$ , Schmp.  $275^\circ$ , das aus Azonaphtalin durch Reduction mit alkoh. Natronlauge und Zinkstaub entsteht und beim Erwärmen mit Salzsäure in das isomere *Naphtidin* oder Diamidodinaphtyl umgelagert wird (B. 18, 3255; vgl. Benzidinumlagerung S. 103). **Naphtylhydrazine**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHNH}_2$ ,  $\alpha$ -Verbindung, Schmp.  $117^\circ$ ,  $\beta$ -Verbindung, Schmp.  $125^\circ$ , entstehen aus den Diazochloriden der beiden Naphtylamine durch Rednction mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. 19, R. 303). Sie verbinden sich mit Aldehyden und Ketonen zu Hydrazonen, welche durch Condensation *Naphtindolderivate* bilden, und weisen überhaupt die gleichen Abkömmlinge und Heteroringbildungen auf wie die Phenylhydrazine (vgl. S. 110 bis 116) (B. 19, R. 831; 22, R. 672 u. a.).

7) **Sulfosäuren**: Beim Erwärmen von Naphtalin mit Schwefelsäure entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure und zwar bei niedriger Temperatur ( $80^\circ$ ) vorwiegend  $\alpha$ -Säure, Schmp. gegen  $90^\circ$ , bei höherer Temperatur ( $160^\circ$ ) und Ueberschuss von  $\text{SO}_4\text{H}_2$  mehr  $\beta$ -Säure, Schmp. gegen  $101^\circ$ ; die  $\alpha$ -Säure lagert sich beim Erhitzen mit Schwefelsäure in die  $\beta$ -Säure um. Die freien Säuren sind zerfliessliche, krystallinische Substanzen, man trennt die beiden Säuren von einander mittelst der Calcium- oder Bleisalze. Die  $\alpha$ -Säure zerfällt beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf  $200^\circ$  in Naphtalin und Schwefelsäure, während die  $\beta$ -Säure dabei unverändert bleibt.  $\alpha$ -Sulfosäurechlorid, Schmp.  $66^\circ$ , Sdep.  $195^\circ$  (13 mm),  $\beta$ -Sulfosäurechlorid, Schmp.  $76^\circ$ , Sdep.  $201^\circ$  (13 mm) (J. pr. Ch. 47, 49). Bei längerem Erhitzen von Naphtalin mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  entstehen zwei isomere Disulfosäuren: 2,6- und 2,7-Naphtalindisulfosäure, die man durch Krystallisation ihrer Chloride aus Benzol trennt (B. 9, 592). Weitere Naphtalindisulfosäuren wurden durch Sulfirung der Naphtalinmonosulfosäuren, durch Oxydation von Thionaphtolsulfosäuren, aus den Naphtylaminindisulfosäuren u. a. m. erhalten; nach ähnlichen indirecten Methoden wurden auch eine Reihe isomerer Naphtalintrisulfosäuren dargestellt (B. 24, R. 654, 707, 715; 27, R. 81; Proc. 126, 168). Chlornaphtalinsulfosäuren sind theils durch Sulfiren der Chlornaphtaline, theils aus den Naphtylaminsulfosäuren durch Ersatz der  $\text{NH}_2$  Gruppe durch Halogen erhalten werden (B. 24, R. 658, 707 u. f.; 25, 2479; Ch. Z. 1895, 1114). Nitronaphtalinsulfosäuren werden durch Sulfiren der Nitronaphtaline oder Nitiren der Sulfosäurechloride gewonnen (B. 26, R. 536).

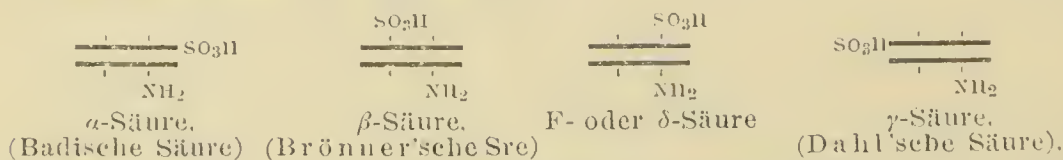
Naphtylaminsulfosäuren sind zum Theil technisch wichtig, indem sie mit Tetrazokörpern der Benzidinreihe combinirt werthvolle Farbstoffe liefern:

a)  $\alpha$ -Naphtylamin mit übersch. conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  bei  $130^\circ$  behandelt, liefert zunächst 1,1-Naphtylaminsulfosäure, **Naphtionsäure**, die auch aus Nitronaphtalin mit Ammoniumsulfid durch gleichzeitige Reduction und Sulfirung entsteht (Ch. Z. 1895, 1114); die Säure krystallisirt mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , ist schwer löslich in Wasser, Na-Salz  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{SO}_3\text{Na} +$

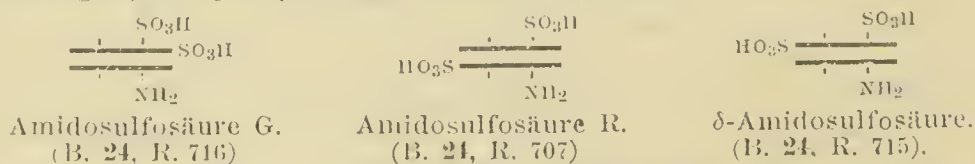
$4\text{H}_2\text{O}$ ; mit der Tetrazoverbindung des Benzidins combinirt bildet sie das *Congoroth*.

Bei längerem Erwärmen von  $\alpha$ -Naphtylamin mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auf  $130^\circ$  entsteht statt der 1,4-Säure die 1,5-Naphtylaminsulfosäure, *Naphtalidinsäure*, und auch diese weicht schliesslich der 1,6-Säure (B. 26, R. 534). 1,8- oder peri-Naphtylaminsulfosäure entsteht aus der peri-Nitrosulfosäure. Derivate der 1,8-Säure zeigen Neigung zur Wasserabspaltung, indem sich sog. Sultame bilden, z. B.:  $(\text{SO}_3\text{H})_2\text{C}_{10}\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ , 1,8-Naphtsultam-2,4-disulfosäure,  $(\text{SO}_3\text{H})_3\text{C}_{10}\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ , 1,8-Naphtsultamtrisulfosäure (B. 27, 2137). Durch Verschmelzen dieser Sultame mit Kali erhält man peri-Amidonaphtolderivate (B. 28, R. 636).

b) Durch Sulfirung von  $\beta$ -Naphtylamin entstehen je nach der angewandten Temperatur vier verschiedene isomere  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren (A. 275, 262):



welche auch aus den entsprechenden Naphtolsulfosäuren (S. 399) mit  $\text{NH}_3$  gewonnen werden. Werthvoll sind besonders die  $\beta$ - und die F- oder  $\delta$ -Säure, welche mit o-Tetrazoditoyl combinirt schöne rothe, blaustichige Farbstoffe liefern. Technisch wichtig sind ferner noch einige  $\beta$ -Naphtylamindisulfosäuren:



Ueber weitere  $\beta$ -Naphtylaminpolysulfosäuren s. B. 27, 1193. In denjenigen  $\beta$ -Naphtylaminsulfosäuren, welche eine Sulfogruppe in m-Stellung zur  $\text{NH}_2$  Gruppe enthalten, wird beim Erhitzen mit Aminen die Sulfogruppe leicht durch den Aminrest ersetzt (B. 28, R. 311).

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphtionsäure (s. o.) entsteht: 1,4-Diazonaphtalinsulfosäure, Diazonaphtionsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \end{smallmatrix} \text{O}$ , welche durch Paarung mit  $\alpha$ -Naphtol den Farbstoff *Rocceelin*, mit  $\alpha$ -Naphtol- $\alpha$ -sulfosäure das *Azorubin S* liefert. Durch Paarung verschiedener *Azounaphtalindiazosulfosäure*, wie  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_5 \begin{smallmatrix} \text{N}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix} \text{O}$  mit Naphtolsulfosäuren entstehen Azoschwarzfarbstoffe, wie *Naphtolschwarz*, *Wollschwarz* u.a.

8) *Naphtalinsulfinsäuren* entstehen durch Reduction der Sulfosäurechloride:  $\alpha$ -Naphtalinsulfinsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_2\text{H}$ , Schmp.  $84^\circ$ ,  $\beta$ -Säure, Schmp.  $105^\circ$  (B. 26, R. 271), und verhalten sich ganz ähnlich wie die Benzolsulfinsäuren (S. 125) (B. 25, 230).

9) *Naphtole*: Die Oxyderivate des Naphtalins oder Naphtole zeigen im Allgemeinen ein ähnliches Verhalten wie die Phenole, jedoch ist die Hydroxylgruppe in den ersteren leichter beweglich;



mit Ammoniak erhitzt bilden sie glatt Naphtylamine. Auch tritt die Ester- und Aetherbildung (B. 15, 1427) bei den Naphtolen leichter ein als bei den Phenolen. Naphtole finden sich im Steinkohlentheer (A. 227, 143).

**$\alpha$ -Naphtol**  $C_{10}H_7-\alpha-OH$ , Schmp.  $94^{\circ}$ , Sdep.  $278-280^{\circ}$ , entsteht aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali, und aus  $\alpha$ -Naphtylamin mittelst der Diazoverbindung. Bemerkenswerth ist seine Bildung durch Erhitzen von Phenylisocrotonsäure (S. 388).  $\alpha$ -Naphtol ist auch in heissem Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, krystallisirt in glänzenden Nadeln, riecht phenolartig und ist leicht flüchtig. Eisenchlorid fällt aus der wässerigen Lösung violette Flocken von Dinaphtol  $(C_{10}H_6OH)_2$ ; mit salpetriger Säure entstehen 2,1- und 4,1-Nitrosonaphtol (S. 403); Chlor in eisessigsaurer Lösung liefert verschiedene gechlorte Naphtole und Ketohydronaphtaline;  $ClO_3K$  und  $HCl$  giebt Dichlornaphtochinon (A. 152, 301); Reduction mit Na und Alkohol führt in  $\alpha$ -Tetrahydronaphtol (S. 409) über, Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung spaltet zu Carboxyphenylglyoxylsäure (S. 388). Acetverbindung  $C_{10}H_7-\alpha-OC_2H_5O$ , Schmp.  $46^{\circ}$ .

**$\beta$ -Naphtol**  $C_{10}H_7-\beta-OH$ , Schmp.  $122^{\circ}$ , Sdep.  $286^{\circ}$ , aus  $\beta$ -Naphtalinsulfosäure oder  $\beta$ -Naphtylamin gewonnen, ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in Blättchen. Die Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt und scheidet dann ebenfalls ein Dinaphtol aus. Mit salpetriger Säure bildet  $\beta$ -Naphtol 1,2-Nitrosonaphtol (S. 403). Acetverbindung  $C_{10}H_7-\beta-OC_2H_5O$ , Schmp.  $46^{\circ}$ .

Naphtolalkyläther entstehen aus den Naphtolen beim Erhitzen mit Alkoholen und Salzsäure auf  $150^{\circ}$  (B. 15, 1427).  $\alpha$ -Naphtolaethyläther, Sdep.  $277^{\circ}$ .  $\beta$ -Naphtolmethyläther und  $\alpha$ -Aethyläther werden unter den Namen Jara-Jara und Nerolin als Parfümeriemittel in den Handel gebracht (B. 26, 2706),  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dinaphtyläther, Schmp.  $110^{\circ}$  und  $106^{\circ}$  (B. 13, 1840; 14, 195).

Homologe Naphtole, wie 2,1- und 3,1-Methylnaphtol  $C_{10}H_6(CH_3)OH$ , Schmp.  $80^{\circ}$  und  $92^{\circ}$ , sind aus Phenyl- $\alpha$ - und - $\beta$ -methylisocrotonsäure gewonnen worden (A. 255, 272). 1,1-Dimethyl-3-naphtol  $C_{10}H_5(CH_3)_2OH$ , Schmp.  $136^{\circ}$ , entsteht aus *Santonin* (S. 430) (B. 28, R. 116, 619).

Substituirt Naphtole: Substituirt  $\alpha$ -Naphtole werden auf synthetischem Wege aus substituirten Phenylisocrotonsäuren erhalten (vgl. B. 26, R. 537). Im übrigen werden sie nach ähnlichen Methoden gewonnen wie die substituirten Phenole (S. 135).

a) Nitronaphtole: 4,1-Nitronaphtol  $C_{10}H_6[4](NO_2)[1]OH$ , Schmp.  $164^{\circ}$ , 2,1-Nitronaphtol  $C_{10}H_6[2]NO_2[1]OH$ , Schmp.  $195^{\circ}$ , entstehen durch Oxydation von 4,1- bez. 2,1-Nitrosonaphtol (S. 403) mit Ferridcyankalium oder Salpetersäure (B. 25, 973), oder durch Kochen der entsprechenden Nitronaphtylamine mit Kalilösung. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf diese Nitronaphtole, oder auf Naphtalin- $\alpha$ -sulfosäure, Naphtylamin,  $\alpha$ -Naphtoldisulfo-

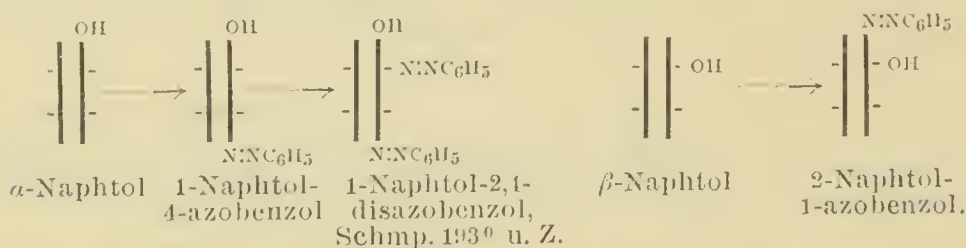
säure (A.152, 299) entsteht: 2,4-Dinitro- $\alpha$ -naphtol, Schmp. 138°. Es ist in Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol und Aether, zerlegt kohlensaure Alkalien und bildet mit 1 Aequ. der Basen gelbe Salze, die Seide schön goldgelb färben. Das Natriumsalz  $C_{10}H_5(NO_2)_2ONa + H_2O$  findet in der Färberei als *Naphtalingelb* oder *Martiusgelb* Anwendung, dient auch häufig zum Färben von Nahrungsmitteln. Das Kaliumsalz der Dinitro-naphtolsulfosäure  $C_{10}H_4(NO_2)_2\left[\begin{smallmatrix} 1 \\ 8 \end{smallmatrix}\right]SO_3K$  (B. 24, R. 709), welche durch Nitrieren von Naphtoltrisulfosäure gewonnen wird, bildet das *Naphtolgelb*. Trinitro- $\alpha$ -naphtol, Schmp. 177°.

Durch Oxydation von  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol (S. 403), oder aus Nitro- $\beta$ -naphtylamin mit Kali entsteht  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -naphtol, Schmp. 103°. Andere Nitro- $\beta$ -naphtole und -naphtoläther s. B. 25, 2079, R. 670.

b) Amidonaphtole: werden durch Reduction von Nitronaphtolen, aus Dioxynaphtalinen mit  $NH_3$ , durch Spaltung von Naphtolazoverbindungen (s. u.) u. a. m. gewonnen; 1,4-Amidonaphtol  $C_{10}H_6(NH_2).OH$ , durch Reduction von 1,4-Nitronaphtol oder Spaltung von  $\alpha$ -Naphtolorange  $C_{10}H_6(OH)N_2.C_6H_5SO_3H$  (s. u.) erhalten, ist sehr unbeständig, giebt durch Oxydation  $\alpha$ -Naphtochinon. Aethyläther  $C_{10}H_6(OC_2H_5)NH_2$ , Schmp. 96°, 4-Acetamino-1-naphtolaethyläther, *Naphtacetin*, Schmp. 189° (B. 25, 3059). 2-Amido- $\alpha$ -naphtol, aus 2,1-Nitronaphtol, oxydirt sich an der Luft zu Imidodioxynaphtalin oder  $\beta$ -Naphtochinonimid  $C_{10}H_6\begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ | \\ O \end{smallmatrix}$  oder  $C_{10}H_6\begin{smallmatrix} \nearrow NH \\ \searrow O \end{smallmatrix}$  (S. 404), das sich in violetten Häutchen abscheidet, mit Carbonsäuren u. s. w. bildet 2,1-Amidonaphtol *Anhydrobasen* oder *Naphtoxazole* (vgl. S. 141 u. B. 25, 3430).

1-Amido- $\beta$ -naphtol, durch Reduction von 1-Nitro- oder Nitroso- $\beta$ -naphtol oder Spaltung von  $\beta$ -Naphtolorange (s. u.) erhalten, giebt durch Oxydation  $\beta$ -Naphtochinon. 2,3-Amidonaphtol, Schmp. 234°, entsteht aus 2,3-Dioxynaphtalin mit conc. Ammoniak bei 135—140° (B. 27, 763).

c) Azonaphtole: Die Naphtole lassen sich mit allen Diazoverbindungen leicht zu Azokörpern zusammensetzen. Die  $\alpha$ -Naphtole nehmen die Diazogruppe sowohl in Para-(4-) als in die Ortho-(2-) Stellung auf, sodass schliesslich Disazoverbindungen erhalten werden; bei den  $\beta$ -Naphtolen tritt die Diazogruppe nur in die der OH Gruppe benachbarte  $\alpha$ -Stellung:



Dieselben Substanzen gewinnt man auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die *Naphtochinone* (S. 403). Das  $\alpha$ -Naphtochinon-phenylhydrazon ist identisch mit 1-Naphtol-4-azobenzol; aus  $\beta$ -Naphtochinon mit Phenylhydrazin erhält man einen Körper, der wahrscheinlich das aus  $\alpha$ -Naphtol direct nicht darstellbare 1-Naphtol-2-azobenzol, Schmp. 128°, ist, da er durch Diazobenzolchlorid in das 1-Naphtol-2,4-disazobenzol übergeführt wird, und auch durch sein sonstiges Verhalten die Annahme einer Hydroxylgruppe rechtfertigt (B. 24, 1592; 28, 2414).

Die Naphtolazofarbstoffe haben für die Farbstoffindustrie grosse Bedeutung gewonnen. Sie werden fast ausschliesslich in Form ihrer Sulfo-

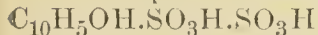
säuren angewandt, welche 1) durch Combination der Naphtole mit Diazosulfosäuren gewonnen werden, wie  $\alpha$ -Naphtolorange  $\text{OH}[1]\text{C}_{10}\text{H}_6[4]\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\beta$ -Naphtolorange  $\text{OH}[2]\text{C}_{10}\text{H}_6[1]\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ , Roccellin  $\text{OH}[2]\text{C}_{10}\text{H}_6[1]\text{N}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_6\cdot\text{SO}_3\text{H}$ , Biebricher Scharlach  $\text{OH}[2]\text{C}_{10}\text{H}_6[1]\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ , aus  $\alpha$ - bez.  $\beta$ -Naphtol mit Diazobenzolsulfosäure, Diazonaphthalinsulfosäure und Sulfobenzolazobenzolsulfosäure; 2) durch Combination von Diazosalzen mit Naphtolsulfosäuren entstehen.

Durch Reduction der Azonaphtole entstehen Amidonaphtole neben Aminen. Eigenthümlich ist das Verhalten der Benzolazo-p-naphtoläther bei der Reduction mit  $\text{SnCl}_2$ : sie liefern 2-Anilido-1,4-amidonaphtoläther  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{OR})(\text{NH}_2)(\text{NHC}_6\text{H}_5)$ ; der Anilinrest wandert also in den Kern (B. 25, 1013).

d) Naphtolsulfosäuren sind in grosser Anzahl dargestellt und in die Technik eingeführt worden. Sie bieten ihren Darstellungsweisen und ihrem Verhalten nach gegenüber den Phenolsulfosäuren (S. 144) im Wesentlichen nichts Neues; im Folgenden wird daher nur eine Uebersicht über die technisch wichtigen Vertreter dieser Gruppe gegeben<sup>1)</sup>:

 $\alpha$ -Naphtolmonosulfosäuren

1	2	Schäffer'sche $\alpha$ -Säure A. 152, 293.
1	3	B. 26, R. 31.
1	4	Neville u. Winther- sche Säure, B. 24, 3157; 27, 3458; A. 273, 102.
1	5	L-Säure, A. 247, 343.
1	7	B. 22, 993.
1	8	Schöllkopf'sche Sre, A. 247, 306; B. 23, 3088.

 $\alpha$ -Naphtoldisulfosäuren

1	2	4	Disulfosäure für <i>Martiusgelb</i> S.398.
1	2	7	B. 25, 1400.
1	3	8	$\epsilon$ -Disulfosäure, B. 22, 3227.
1	4	6	D. R. P. 41957.
1	4	7	B. 24, R. 709.
1	4	3	Disulfosäure S, B. 23, 3090.

 $\alpha$ -Naphtoltrisulfosäuren

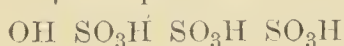
1	2	4	7	Sulfosäure f. <i>Naphtol-</i> <i>gelb</i> (S.398).
1	3	6	8	Sulfosre f. <i>Chromotrop</i> B. 24, R. 485.

 $\beta$ -Naphtolmonosulfosäuren

2	6	Schäffer'sche $\beta$ -Säure, A. 152, 296.
2	8	<i>Croceinsäure</i> , B. 22, 453; 24, R. 654.
2	5	$\gamma$ -Monosulfosäure, B. 22, R. 336.
2	7	F- oder $\delta$ -Säure (vgl. S. 394), B. 20, 1426; 22, 724.

 $\beta$ -Naphtoldisulfosäuren

2	3	6	R-Säure, B. 22, 396.
2	3	7	$\delta$ -Disulfosäure, B. 20, 2906.
2	4	8	Disulfosäure C. B. 26, R. 259.
2	6	8	G-Säure, B. 24, R. 707.

 $\beta$ -Naphtoltrisulfosäuren

2	3	6	8	B. 16, 462.
---	---	---	---	-------------

(Andere  $\beta$ -Naphtoltrisulfosäuren  
s. B. 27, 1207, 1209.)

Von diesen Säuren finden zur Darstellung von Azofarbstoffen hauptsächlich die Säure von Neville und Winther, welche der Naphtionsäure

<sup>1)</sup> Vgl. Nietzki: Organische Farbstoffe.



(S. 395) entspricht und am reinsten aus  $\alpha$ -Naphthylcarbonat mit conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnen wird, ferner die R-Säure und die G-Säure Anwendung, die mit Benzol- und Naphtalindiazosalzen eine Reihe von *Ponceau*- und *Bordeaux*-farbstoffen der verschiedensten Nüancen erzeugen. Von denjenigen Naphtolsulfosäuren, welche eine OH- und  $\text{SO}_3\text{H}$  Gruppe in 1,8- oder Peristellung enthalten, leiten sich lactonartige Anhydride ab, sog. Sultone (vgl. Sultone S. 396). *Naphtsulton*  $\text{C}_{10}\text{H}_6$   $\begin{Bmatrix} [1]\text{O} \\ | \\ [8]\text{SO}_2 \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $154^\circ$ , Sdep. über  $360^\circ$ , entsteht durch Zersetzen der Diazoverbindung der Perinaphtylaminsulfosäure. In heissen Alkalien löst sich das Sulton zu Salzen der Perinaphtolsulfosäure. Sultone sind ferner von 1,3,8- und 1,4,8-Naphtoldi- und 1,3,6,8-trisulfosäure erhalten worden.

e) Amidonaphtolsulfosäuren entstehen durch reductive Spaltung der Azoverbindungen von Naphtolsulfosäuren, ferner aus Nitrosonaphtolen durch Reduction und Sulfurirung, welche beiden Processe man gemeinsam bewirken kann durch Behandlung der Nitrosonaphtole mit schwefliger Säure (B. 27, 23, 3050); aus 1,2-Nitrosonaphtol entsteht so 1,2,4-Amidonaphtolsulfosäure  $\text{C}_{10}\text{H}_5[1]\text{NH}_2[2]\text{OH}[4]\text{SO}_3\text{H}$ ; die isomere 2,1,4-Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_5[1]\text{OH}[2]\text{NH}_2[4]\text{SO}_3\text{H}$  bildet durch Oxydation schon an der Luft *Imidooxynaphtalinsulfosäure*  $\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_5\begin{Bmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{Bmatrix}$ , einen schwarzvioletten, seifen- und lichtechten Farbstoff (B. 25, 1400; 26, 1279). Die 2,1,6-Säure  $\text{C}_{10}\text{H}_5[1]\text{OH}[2]\text{NH}_2[6]\text{SO}_3\text{H}$  ist unter den Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler bekannt. Farbtechnisch wichtig sind: die 2-Amido-8-naphtol-6-sulfosäure G. (B. 25, R. 830) und die 1-Amido-8-naphtol-3,6-disulfosäure H. (B. 26, R. 460, 917).

f) Dioxynaphtaline: Von den zehn möglichen isomeren Dioxynaphtalinen sind neun bekannt. Hervorzuheben sind die durch Reduction der Naphtochinone entstehenden Hydronaphtochinone:  $\beta$ -Hydronaphtochinon  $\text{C}_{10}\text{H}_6[1,2](\text{OH})_2$ , Schmp. gegen  $60^\circ$ , wird aus  $\beta$ -Naphtochinon (S. 402) durch Kochen mit schwefliger Säure erhalten, wirkt starkätzend, löst sich in Alkalien mit gelber Farbe, die an der Luft intensiv grün wird.  $\alpha$ -Hydronaphtochinon  $\text{C}_{10}\text{H}_6[1,4](\text{OH})_2$ , Schmp.  $173^\circ$ , entsteht aus  $\alpha$ -Naphtochinon durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor, oder Zink und Salzsäure, durch Chromsäure wird es leicht wieder zu  $\alpha$ -Naphtochinon oxydirt. 2,3-Dioxynaphtalin, Schmp.  $216^\circ$  (B. 27, 762). Vgl. ferner A. 247, 356; B. 23, 519 u. a.

g) Trioxynaphtaline sind das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydrojuglon, die sich in den grünen Schalen unreifer Wallnüsse von *Juglans regia* finden (B. 18, 463, 2567).  $\alpha$ -Hydrojuglon  $\text{C}_{10}\text{H}_5[1,4,5](\text{OH})_3$ , Schmp.  $169^\circ$ , entsteht auch durch Reduction von *Juglon* (S. 402), zu welchem es sich in Lösung an der Luft schnell wieder oxydirt. Beim Destilliren verwandelt es sich in  $\beta$ -Hydrojuglon, Schmp.  $97^\circ$ , das sich nicht zu Juglon oxydiren lässt, aber durch alkohol. Salzsäure wieder in die  $\alpha$ -Verbindung zurückgeführt wird.

h) Thionaphtole werden durch Reduction von Naphtalinsulfosäurechloriden oder aus den Diazonaphtalinen (vgl. S. 90, 145) gewonnen. Thionaphtol, *Naphtylmercaptan*  $\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SH}$ ,  $\alpha$ - flüssig, Sdep.  $286^\circ$ ,  $\beta$ - Schmp.  $81^\circ$ , Sdep.  $286^\circ$  (B. 22, 821; 23, R. 327). Das Bleisalz ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\beta\text{-S}$ ) $_2\text{Pb}$  giebt mit Brombenzol erhitzt Phenyl- $\beta$ -naphtylsulfid, Schmp.  $51^\circ$  (B. 24, 2266); durch Erhitzen der Naphtylbleimercaptide für sich sind verschiedene Dinaphtylsulfide dargestellt worden, die sich auch nach anderen Methoden gewinnen lassen (B. 26, 2816). Durch Einwirkung von Chlor-

schwefel auf  $\beta$ -Naphthol erhält man **Dioxydinaphthylsulfid**  $S(C_{10}H_6.OH)_2$ , Schmp.  $211^0$ , das sich leicht oxydiren lässt zu einer *Dehydro*verbindung:  $s \begin{matrix} < C_{10}H_6O \\ < C_{10}H_6O \end{matrix}$  (B. **27**, 2993; **28**, 114) (vgl. Zweikernchinone S. 335). **Naphtalindisulphydrate**  $C_{10}H_6(SH)_2$  s. B. **25**, 2735.

10) **Chinone**: Dem Benzoparachinon entspricht das 1,4- oder  $\alpha$ -Naphtochinon, dem Orthochinon der Benzolreihe, das nur in Form einiger Derivate bekannt ist (S. 155), das 1,2- oder  $\beta$ -Naphtochinon.

Für die Constitution der 1,4- oder  $\alpha$ -Chinone gelten dieselben Betrachtungen, welche S. 156 bei den Benzochinonen entwickelt wurden:

**$\alpha$ -Naphtochinon**  $O=[1]C_{10}H_6[4]=O$  oder  $C_{10}H_6 \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$ , Schmp.  $125^0$ , krytallisirt aus Alkohol in gelben Tafeln, die schon unter  $100^0$  sublimiren. Es besitzt den eigenthümlichen Chinongeruch und ist leicht mit Wasserdämpfen flüchtig. Es entsteht 1) durch Oxydation von Naphtalin mit Chromsäure in Eisessiglösung; 2) leichter gewinnt man es durch Oxydation von 1,4-Diamido- oder 1,4-Dioxy-naphtalin, von 1,4-Amidonaphtol (A. **286**, 70),  $\alpha$ -Naphtylamin u. a. mit Natriumbichromat und Schwefelsäure (B. **20**, 2283). 3) Benzolazonaphtol wird durch  $PbO_2$  und Schwefelsäure in der Kälte in Diazobenzolsulfat und  $\alpha$ -Naphtochinon zerlegt (B. **24**, R. 733).

Durch Salpetersäure wird  $\alpha$ -Naphtochinon zu Phtalsäure oxydirt, durch Reduction bildet es  $\alpha$ -Hydronaphtochinon. Ueber Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin s. bei den stickstoffhaltigen Chinonabkömmlingen (S. 408).

Substituirt  $\alpha$ -Naphtochinone: a)  $\alpha$ -Naphtochinon addirt zwei Atome Chlor oder Brom, die Additionsproducte spalten leicht  $HCl$  und  $HBr$  ab und geben  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -naphtochinon, Schmp.  $117^0$  und  $130^0$ . Durch unterchlorige Säure wird  $\alpha$ -Naphtochinon in *Diketotetrahydronaphtylenoxyd*  $C_{10}H_4 \begin{matrix} \diagup CO-CH \\ | \\ \diagdown CO-CH \end{matrix} O$  umgewandelt, das unter Spaltung der Aethylenoxydbindung leicht die Elemente von  $H_2O$ ,  $HCl$  und  $NH_2C_6H_5$  annimmt; die primären Additionsproducte erleiden leicht die verschiedensten Umformungen und liefern: *Oxy-naphtochinon*, *Chloroxy-naphtochinon*, *Anilidooxy-naphtochinon*, *Oxy-naphtochinonanil* und andere Körper; vgl. B. **25**, 3599.

b) Amidoderivate: Mit primären Aminen erhitzt liefert  $\alpha$ -Naphtochinon, Alkyl- oder Alkylamidonaphtochinone: **2-Anilido- $\alpha$ -naphtochinon**  $C_{10}H_5O_2[2]NHC_6H_5$ , rothe Nadeln, Schmp.  $191^0$ . Das **2-Amido- $\alpha$ -naphtochinon**, Schmp.  $203^0$ , wird neben dem isomeren Oxy- $\alpha$ -naphtochinonimid aus Amidonaphtochinonimid (S. 404) durch Kochen mit Wasser gewonnen (B. **27**, 3337; vgl. B. **28**, 348).

c) **Oxy-naphtochinone**: **2-Oxy- $\alpha$ -naphtochinon**, *Naphtalinsäure*  $C_{10}H_5O_2[2]OH$ , Schmp. gegen  $188^0$ , entsteht durch Kochen von Anilido-



naphtochinon (s. o.) mit verdünnter Natronlauge oder von Oxy-naphtochinon-anil (S. 404) mit Alkohol und Schwefelsäure. Jodoxynaphtochinon, *Jodnaphthalinsäure*  $C_{10}H_4O_2[2]OH[3]J$ , durch Jodiren von Naphthalinsäure (B. 28, 348). Die o-Oxy- und o-Amidonaphtochinonderivate (vgl. auch die entsprechenden Naphtochinonanile S. 404) liefern mit o-Diaminen und o-Oxyaminen leicht Farbstoffe der *Paroxazin*- und *Paradiazin*reihe (s. d. und B. 28, 353).

5-Oxy- $\alpha$ -naphtochinon, Juglon, gelbe Nadeln, Schmp. 150—155° u. Zers., entsteht durch Oxydation von  $\alpha$ -Hydrojuglon (S. 400) mit Eisenchlorid, wird auch durch Oxydation von 1,5-Dioxynaphthalin mit Chromsäure gewonnen (B. 20, 934). Ist in Alkalien mit violetter Farbe löslich. Durch Oxydation mit Salpetersäure entsteht Dinitrooxyphtalsäure, *Juglonsäure* (B. 19, 164).

Oxyjuglon, Dioxy- $\alpha$ -naphtochinon, Schmp. 220° u. Zers., entsteht durch Oxydation der alkalischen Juglonlösung an der Luft. Ein isomeres 5,6-Dioxy- $\alpha$ -naphtochinon, *Naphtalizarin* oder *Naphtazarin* genannt, entsteht aus verschiedenen  $\alpha$ -Dinitronaphthalinen durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure unter Zusatz reducirender Agentien (B. 27, 3462, R. 959; A. 286, 26). Es entspricht dem Alizarin (S. 423) und ist ein werthvoller *Beizenfarbstoff*. Ein 2,3-Dioxy- $\alpha$ -naphtochinon ist wahrscheinlich das sog. *Isonaphtazarin*, das aus  $\beta$ -Naphtochinon durch wenig Chlorkalklösung, sowie aus 2,3-Oxyanilido- $\alpha$ -naphtochinon (s. o.) durch Erhitzen mit Brom erhalten wird (B. 25, 409, 3606). Ein homologes Dioxynaphtochinon ist die *Carminsäure*, der Farbstoff der Cochenille, die als 8-Methyl-2,6-dioxy- $\alpha$ -naphtochinon aufgefasst wird (S. 431).

$\beta$ -Naphtochinon  $C_{10}H_6[1,2]O_2$  entsteht durch Oxydation von  $\beta$ -Amido- $\alpha$ -naphtol (S. 398) am besten mit Eisenchlorid (B. 17, R. 531; 21, 3472). Es bildet rothe Nadeln, die sich bei 115—120° zersetzen, ist im Gegensatz zu den Parachinonen geruchlos und nicht flüchtig; es gleicht dem Anthrachinon (S. 421) und mehr noch dem Phenanthrenchinon (S. 411), indem es wie letzteres die Reactionen eines Orthodiketons zeigt:  $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH=CH \\ \diagdown CO-CO \end{array}$ .

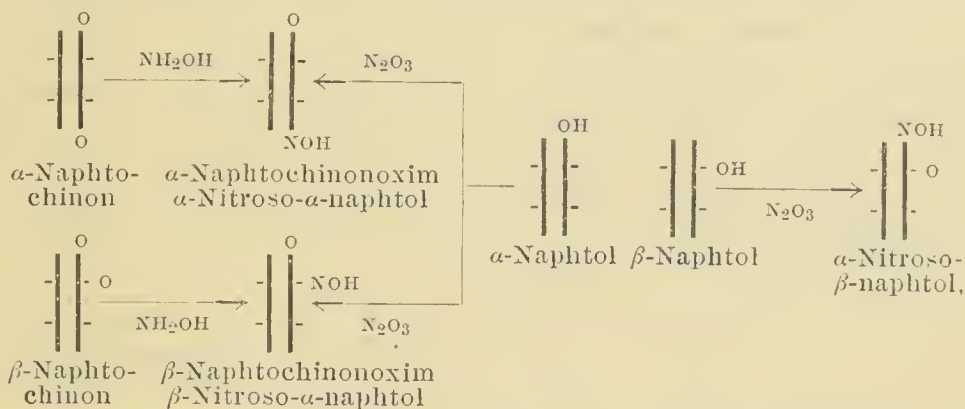
Mit zwei Atomen Chlor und Brom bildet es wie  $\alpha$ -Naphtochinon Additionsproducte, die durch Halogenwasserstoffabspaltung Chlor- und Brom- $\beta$ -naphtochinon bilden. Durch wenig Chlorkalklösung wird aus  $\beta$ -Naphtochinon neben verschiedenen andern Producten (A. 286, 59): Isonaphtazarin, ein Dioxy- $\alpha$ -naphtochinon, gewonnen; eine derartige Umlagerung von 4-Oxy- oder 4-Amido- $\beta$ -naphtochinonderivaten in Oxy- $\alpha$ -naphtochinonderivate ist eine häufiger beobachtete Erscheinung (vgl. Oxy- $\alpha$ -naphtochinon-anil S. 404). Durch Ueberschuss von Chlorkalk wird  $\beta$ -Naphtochinon unter Ringspaltung in o-Phenylglycerincarbonsäurelacton übergeführt (S. 389). Aehnlich wird das durch Nitriren von  $\beta$ -Naphtochinon gewonnene 3-Nitro-1,2-naphtochinon, Schmp. 158°, durch Behandlung mit Chlor und Wasser in o-Derivate des Benzols gespalten (S. 389); dagegen erleidet das 3,4-Dichlor-1,2-naphtochinon durch Alkali zunächst Umlagerung in Dichlorindenoxy-carbonsäure (S. 390). Durch Permanganat wird  $\beta$ -Naphtochinon zu Phtalsäure oxydirt, durch schweflige Säure zu  $\beta$ -Naphtohydrochinon (S. 400), durch HJ-Säure  $\beta$ -Naphtol reducirt (B. 26, R. 586).



### Stickstoffhaltige Abkömmlinge der Naphtochinone.

1) Naphtochinonphenylhydrazone: Ungleich den Benzochinonen (S. 156) bilden sowohl  $\alpha$ - als  $\beta$ -Naphtochinon mit Phenylhydrazin Phenylhydrazone (B. 28, 2414), die jedoch wahrscheinlich als Azonaphtole aufzufassen sind (vgl. S. 398).

2) Nitrosonaphtole, Naphtochinonoxime: Durch Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung bilden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinon Naphtochinonoxime, welche auch aus den beiden Naphtolen durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehen und daher auch als Nitrosonaphtole aufgefasst werden können:  $C_{10}H_6(O)(NOH)$  oder  $C_{10}H_6(OH)(NO)$  (vgl. Nitrosophenole S. 139). Es entstehen so drei isomere Verbindungen, deren genetische Beziehungen durch das folgende Schema ausgedrückt sind:



Alle drei Isomeren sind schwache Säuren. Durch Oxydation geben sie die entsprechenden Nitronaphtole (S. 397).

$\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol,  $\alpha$ -Naphtochinonoxim, Schmp.  $190^\circ$ , und  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol,  $\beta$ -Naphtochinonoxim, Schmp.  $152^\circ$ , sind farblose Verbindungen; das  $\beta$ -Naphtochinonoxim wird am besten aus 1-Oxy-2-naphtoësäure (S. 405) mit salpetriger Säure, unter Abspaltung der Carboxylgruppe (B. 26, 1280), gewonnen.  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol, gelbbraune Prismen, Schmp.  $106^\circ$ , fällt verschiedene Metalle aus ihren Salzen und kann zur Trennung des Nickels vom Kobalt, des Eisens vom Aluminium, ferner zur Bestimmung des Kupfers dienen (B. 18, 2728; 20, 283). Das Eisensalz der aus Schäffer'scher  $\beta$ -Naphtolsulfosäure (S. 399) mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  gewonnenen  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtolsulfosäure  $C_{10}H_5(\text{SO}_3\text{H})\text{O}(\text{NOH})$  ist der Wollfarbstoff *Naphtolgrün* (B. 24, 3741).

Die Aether der Nitrosonaphtole, die aus den Silbersalzen mit Jodalkyl und zum Theil auch aus den Chinonen mit Alkylhydroxylamin gewonnen werden (B. 18, 571, 2225), geben bei der Reduction Amidonaphtole, ein Beweis für die „Oximformel“ (S. 140) der sog. Nitrosonaphtole.

$\alpha$ -Naphtochinondioxim  $C_{10}H_6-1,4-(\text{NOH})_2$ , Schmp.  $207^\circ$ , entsteht aus  $\alpha$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtol mit Hydroxylaminchlorhydrat (B. 21, 433).

$\beta$ -Naphtochinondioxim  $C_{10}H_6-1,2-(\text{NOH})_2$ , Schmp.  $149^\circ$ , entsteht sowohl aus  $\beta$ , $\alpha$ - als auch aus  $\alpha$ , $\beta$ -Nitrosonaphtol mit  $\text{HCl}$ -Hydroxylamin (B. 17, 2064, 2582). Beim Erwärmen mit Alkalien bildet es nach Art der Glyoxime ein Anhydrid  $C_{10}H_6\left\{ \begin{array}{l} [1] \text{N} \\ [2] \text{N} \end{array} \right\} > \text{O}$ , Schmp.  $78^\circ$ , das man als *Naphtofurazan* bezeichnen kann (vgl. I, 321). Durch Reduction der Naphtochinondioxime entstehen Naphtylendiamine (S. 393).

3) Naphtochinonchlorimide (vgl. S. 161): Die Naphtochinonmonochlorimide werden aus Amidonaphtolen, die Dichlorimide aus Naphty-

lendiaminen mit Chlorkalklösung gewonnen (B. **27**, 238); sie gleichen dem Benzoquinonchlorimiden, zeigen jedoch nicht dieselben Farbstoffcondensationen wie jene (B. **27**, 242):  $\alpha$ -Naphtochinonchlorimid  $C_{10}H_6[1,4](NCl)O$ , Schmp. 109°.  $\alpha$ -Naphtochinondichlorimid  $C_{10}H_6[1,4](NCl)_2$ , Schmp. 137°.

$\beta$ -Naphtochinon- $\alpha$ -chlorimid, Schmp. 87° und  $\beta$ -Naphtochinon- $\beta$ -chlorimid, Zersetzung bei 98°, entstehen aus 2,1- und 1,2-Amidonaphtol und geben mit Hydroxylamin  $\beta,\alpha$ - und  $\alpha,\beta$ -Nitrosonaphtol.  $\beta$ -Naphtochinondichlorimid, Schmp. 105°.

4) Naphtochinonimide und -anile: Hierher gehören die Indophenol- und Indoanilinfarbstoffe der Naphtalinreihe (vgl. S. 164), wie das  $\alpha$ -Naphtolblau oder Indophenol  $C_{10}H_6[1]O[4]N.C_6H_4N(CH_3)_2$ , welches aus Naphtol mit Dimethyl-p-phenylendiamin oder Nitrosodimethylanilin entsteht. Das einfache  $\alpha$ -Naphtochinonimid ist nicht bekannt, ein Derivat desselben ist das 2-Amido-1,4-naphtochinonimid, *Diimidonaphtol*  $C_{10}H_5[2]NH_2[1]O[4]NH$  (A. **154**, 303), das durch Oxydation von 1-Oxy-2,4-diamidonaphtalin entsteht. Durch Kochen mit Wasser geht das Diimidonaphtol in 2-Oxy-1,4-naphtochinonimid, Schmp. 195° (B. **23**, 2454), durch Behandlung mit Anilin in 2-Anilido-1,4-naphtochinonanil  $C_{10}H_5-2-NHC_6H_5-1-O-4-NC_6H_5$ , Schmp. 187°, über (B. **13**, 123; **21**, 391, 676). 2-Oxy-1,4-naphtochinonanil, Schmp. 240° u. Zers., wird aus  $\beta$ -Naphtochinon-4-sulfosäure, dem Oxydationsproducte von 1,2-Amidonaphtol-4-sulfosäure, durch Einwirkung von Anilin in der Kälte erhalten: Umlagerung eines  $\beta$ - in ein  $\alpha$ -Naphtochinonderivat. Wie Anilin reagieren hierbei auch p-Diamine, so dass auf diesem Wege hydroxylierte Indanilinfarbstoffe (s. o.) gewonnen werden (B. **27**, 25, 3050).  $\alpha$ -Naphtochinonphenyldiimid  $C_{10}H_6(NH)(NC_6H_5)_2$ , Schmp. 129°, entsteht durch Oxydation von p-Amidonaphtylphenylamin mit HgO (A. **286**, 186).

$\beta$ -Naphtochinonimide, auch *Imidooxy-* oder *Imidoketonaphtaline* genannt, wie  $C_{10}H_6-1,2-O(NH)$  (S. 398, 400), entstehen aus 1,2-Amidonaphtolen in alkalischer Lösung durch Oxydation mit Luft.

## 11. Alkohole der Naphtalinreihe und ihre Oxydationsproducte.

A. Alkohole: Naphtobenzylalkohole, *Naphtylcarbinole*  $C_{10}H_7.CH_2OH$ ,  $\alpha$ -, Schmp. 60°, Sdep. 301°,  $\beta$ -, Schmp. 80°, entstehen aus ihren Aminen mit salpetriger Säure (B. **21**, 257); die Naphtobenzylchloride  $C_{10}H_7.CH_2Cl$ ,  $\alpha$ - Sdep. 178° (25 mm),  $\beta$ - Schmp. 47°, bilden sich durch Einwirkung von Chlor auf die beiden Methylnaphtaline (S. 391) in der Siedehitze (B. **24**, 3928). Naphtobenzylamine, *Menaphtylamine*  $C_{10}H_7.CH_2NH_2$ ,  $\alpha$ - Sdep. 292°,  $\beta$ - Schmp. 60°, sind durch Reduction der entsprechenden Naphtoësäurethiamide, sowie der Naphtonitrile dargestellt worden.

B. Aldehyde, Ketone: Durch Oxydation der Naphtomethylalkohole entstehen:  $\alpha$ -Naphtaldehyd  $C_{10}H_7CHO$ , Sdep. 291° und  $\beta$ -Naphtaldehyd, Schmp. 59° (B. **20**, 1115; **22**, 2148).  $\alpha$ -Naphtylmethylketon, *Acetonaphton*  $C_{10}H_7COCH_3$ , Schmp. 34°, Sdep. 295°, entsteht aus Naphtalin mit Acetylchlorid und  $Al_2Cl_6$ ; das Naphtylmethylketonchlorid liefert durch HCl-Abspaltung  $\alpha$ -Naphtylacetylen  $C_{10}H_7.C\equiv CH$ ; durch Oxydation mit  $MnO_4K$  liefert das Keton  $\alpha$ -Naphtylglyoxylsäure  $C_{10}H_7.CO.COOH$ , Schmp. 113°, das auch aus dem mittelst  $\alpha$ -Naphtoylchlorid gewonnenen Naphtoylcyanid durch Verseifen entsteht, und durch Reduction in  $\alpha$ -Naphtylessigsäure  $C_{10}H_7.CH_2COOH$ , Schmp. 131°, übergeführt wird. 1-Naphtol-3-methylketon  $C_{10}H_6-1-(OH)-3-(COCH_3)$ , Schmp. 174°, entsteht durch Condensation von  $\beta$ -Benzallaevulinsäure (vgl. S. 388 und B. **24**, 3201). 1,2-Naphtolmethylketon s. B. **28**, 1946.

C. Naphtalinmonocarbonsäuren:  $\alpha$ -Naphtoësäure  $C_{10}H_7-\alpha-COOH$ , Schmp.  $160^\circ$ , entsteht 1) aus  $\alpha$ -Naphtonitril (S. 406) durch Verseifen (B. **20**, 242; **21**, R. 834); 2) aus  $\alpha$ -Naphtalinsulfosäure durch Schmelzen mit Natriumformiat; 3) aus Bromnaphtalin, Chlorkohlensäureester und Na; 4) aus Naphtalin, Harnstoffchlorid und  $Al_2Cl_6$  (B. **23**, 1190).  $\beta$ -Naphtoësäure, Schmp.  $182^\circ$ , entsteht aus  $\beta$ -Naphtonitril (B. **24**, R. 725), sowie durch Oxydation von  $\beta$ -Alkylnaphtalinen (B. **17**, 1527; **21**, R. 355). Beide Säuren spalten beim Erhitzen mit Baryt  $CO_2$  ab und bilden Naphtalin.

$\beta$ -Phenyl- und  $\beta$ -Naphtyl- $\alpha$ -naphtoësäure sind die *Chrysen-* und die *Picensäure* (s. Chrysen S. 413 und Picen S. 413).

Substituirte Naphtoësäuren: Beim Nitriren von  $\alpha$ -Naphtoësäure entstehen 1,5- und 1,8-Nitronaphtoësäure, Schmp.  $239^\circ$  und  $275^\circ$ , welche beim Kochen mit Salpetersäure 1,5-( $\alpha$ -) bez. 1,8-( $\beta$ -) Dinitronaphtalin (S. 392) liefern. Durch Reduction mit Eisenvitriol und Ammoniak liefert die 1,5-Säure die beständige 1,5-Amidonaphtoësäure  $C_{10}H_6(NH_2)COOH$ , Schmp.  $212^\circ$  (B. **19**, 1982); die aus der 1,8-Säure entstehende 1,8- oder peri-Amidonaphtoësäure geht dagegen, ähnlich den 1,8-Amidosulfosäuren (S. 396), leicht in ein Anhydrid über, das sog. Naphtostyryl  $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} [1]CO \\ [8]NH \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $179^\circ$  (B. **19**, 1131). Ueber Nitro- $\beta$ -naphtoësäuren s. B. **24**, R. 637.

Oxynaphtoësäuren, Naphtolcarbonsäuren, welche die OH und COOH-Gruppen in Orthostellung enthalten, werden ähnlich den Orthophenolcarbonsäuren (S. 214) durch Erhitzen der Natriumnaphtolate mit  $CO_2$  unter Druck gewonnen: 1,2-( $\alpha$ -) Naphtolcarbonsäure  $C_{10}H_6-1(OH)-2(COOH)$ , Schmp.  $186^\circ$ , entsteht so aus  $\alpha$ -Naphtol; aus  $\beta$ -Naphtolnatrium mit  $CO_2$  entsteht bei  $120-145^\circ$ ; 2,1-( $\beta$ -) Naphtolcarbonsäure, Schmp.  $156^\circ$  u. Zers., bei  $200-250^\circ$  dagegen 2,3-Naphtolcarbonsäure, Schmp.  $216^\circ$ . Die 2,1-( $\beta$ -) Naphtolcarbonsäure ist durch leichte Beweglichkeit ihrer Carboxylgruppe ausgezeichnet; beim Erhitzen für sich oder Kochen mit Wasser liefert sie  $\beta$ -Naphtol, mit salpetriger Säure:  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -naphtol (Darstellungsmethode S. 403), mit Diazobenzolsalzen: Benzolazo- $\beta$ -naphtol u. s. f. Die 2,3-Säure dagegen ist sehr beständig und gleicht der Salicylsäure; mit Anilin erhitzt liefert sie 3-Anilido-2-naphtoësäure  $C_{10}H_6(NHC_6H_5)COOH$ , die sich durch Chlorzink zu Phenonaphtacridon  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} NH \\ <CO \end{smallmatrix} C_6H_4$  condensiren lässt (B. **25**, 2740; **26**, 2589; **27**, 2621).

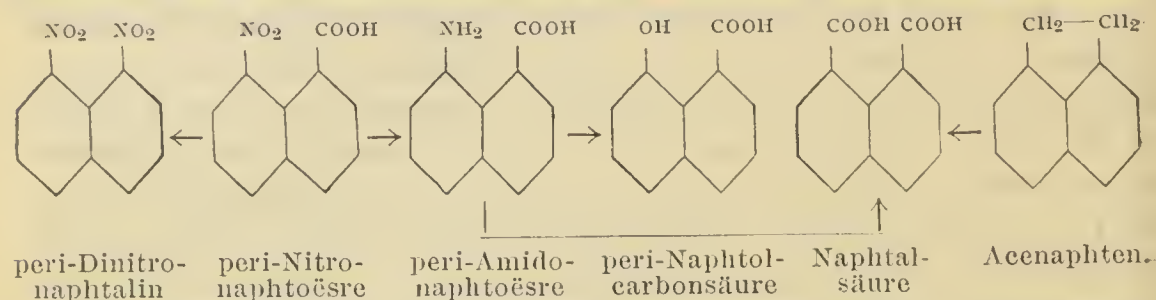
Alle drei o-Naphtolcarbonsäuren liefern beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid Naphtoxanthone  $C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} O \\ <CO \end{smallmatrix} C_{10}H_6$  (B. **25**, 1642).

1,8- oder peri-Naphtolcarbonsäure entsteht durch Zersetzen der Diazoverbindung von 1,8-Amidonaphtoësäure und bildet gleich dieser leicht ein Anhydrid: das  $\gamma$ -Lacton  $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} [1]O \\ [8]CO \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $169^\circ$ .

D. Naphtalindi- und polycarbonsäuren: Von den sechs bekannten Naphtalindicarbonsäuren ist bemerkenswerth, die 1,8- oder peri-Säure, die sog. Naphtalsäure  $C_{10}H_6[1,8](COOH)_2$ , dargestellt aus Acenaphten (s. u.) durch Oxydation, sowie aus ihrem Halbnitril, das aus der Diazoverbindung von peri-Amidonaphtoësäure gewonnen



wird, durch Verseifung. Das folgende Schema stellt die genetischen Beziehungen einer Reihe von *Perinaphtalinderivaten* zusammen:



Wie die andern ähnlichen Periverbindungen zerfällt die Naphtalsäure schon beim Erhitzen auf  $180^\circ$  ohne zu schmelzen in Wasser und ihr Anhydrid  $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{CO})_2\text{O}$ , Schmp.  $266^\circ$ , das, dem Phtalsäureanhydrid ähnlich (S. 361), sich mit Phenol zu Phenolnaphtalein  $\text{C}_{10}\text{H}_6$   $\begin{smallmatrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{O}$  condensirt (B. 28, R. 621). Ueber Naphtal-imid, -anil und -phenylhydrazil vgl. B. 28, 360. 1,2-Naphtalindicarbonsäure, aus ihrem Nitril (s. u.) durch Verseifen gewonnen, schmilzt bei  $175^\circ$  unter Uebergang in ihr Anhydrid, Schmp.  $105^\circ$  (B. 25, 2475).

Naphtalintetracarbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{-1,4,5,8-(COOH)}_4$ , mit den Carboxylen in den zwei Peristellungen des Naphtalins, entsteht aus *Pyrensäure* (S. 416) durch Oxydation (B. 20, 365).

Naphtonitrile, Cyannaphtaline: Naphtonitrile werden durch Destillation der Alkalisalze der Naphtolsulfosäuren oder der Phosphorsäureester der Naphtole mit Cyankalium oder gelbem Blutlaugensalz gewonnen (B. 21, R. 834):

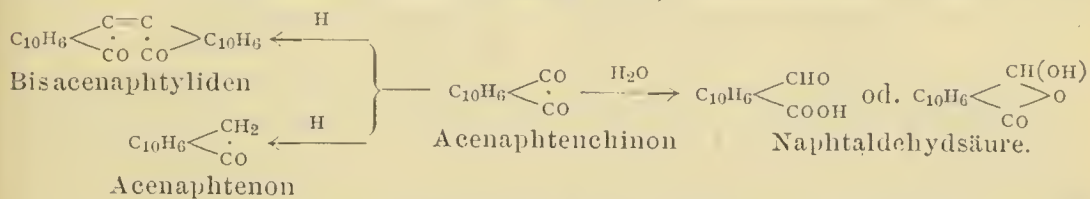
$\alpha$ -Naphtonitril,  $\alpha$ -Cyannaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{.CN}$ , Schmp.  $37^\circ$ , Sdep.  $298^\circ$ , ist auch aus Formnaphtalid  $\text{CHO.NHC}_{10}\text{H}_7$ , ferner aus  $\alpha$ -Naphtalindiazochlorid mit Cyankupfer-Cyankalium erhalten worden.  $\beta$ -Cyannaphtalin, Schmp.  $66^\circ$ , Sdep.  $304^\circ$ . 1,2-Dicyannaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-1,2-(CN)}_2$ , Schmp.  $190^\circ$ , entsteht durch Destillation von 1,2-Chlornaphtalinsulfosäure mit Ferrocyankalium (B. 25, 2475). Ueber weitere isomere Dicyannaphtaline s. A. 152, 298; J. 1869, 483 u. a. O.

12) Dinaphtyl- und Dinaphtylmethan-derivate: Verschiedene isomere Dinaphtyle sind aus Naphtalin durch Leiten des Dampfes durch glühende Röhren, durch Erhitzen mit  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  oder aus Bromnaphtalin mit Na, Erhitzen von Mercuridinaphtyl  $\text{Hg}(\text{C}_{10}\text{H}_7)_2$  (B. 28, R. 184) u. a. m. dargestellt worden. Die den Benzidinen oder Diamidodiphenylen entsprechenden Diamidodinaphtyle oder Naphtidine entstehen durch Umlagerung der Hydrazonaphtaline oder direct aus den Naphtylaminen durch Einwirkung von 80 pct. Schwefelsäure bei Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Eisenoxyd und dergl. (B. 25, R. 949); ebenso entstehen aus den Naphtolen mit Eisenchlorid Dinaphtole.

Derivate des Dinaphtylmethans sind die durch Condensation der Naphtole mit Aldehyden gewonnenen Substanzen, wie  $\alpha$ -Dinaphtolmethan  $\text{CH}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{-}\alpha\text{-OH})_2$ , Aethyliden- $\alpha$ -dinaphtol  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH})_2$ ; die aus  $\beta$ -Naphtol mit Aldehyden sich bildenden Producte spalten leicht Wasser ab, indem sie in sog. *Xanthene* (s. d.) übergehen, enthalten daher wahrscheinlich die Alkyldengruppen in o-Stellung zu den Hydroxylen:  $\beta$ -Dinaphtolmethan, Schmp.  $194^\circ$ , liefert mit  $\text{POCl}_3$ : Dinaphtoxanthen  $\text{C}_{10}\text{H}_6 < \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > \text{C}_{10}\text{H}_6$

Benzaldehyd und  $\beta$ -Naphtol liefern, neben einem Acetal (vgl. I, 198) so-  
gleich ms.-Phenylnaphtoxanthen  $C_6H_5CH(C_{10}H_6)_2O$  (B. **25**, 3477; **26**, 83).

**13. Acenaphten:** Ein eigenthümliches Derivat des Naphtalins ist das  
peri-Aethylenaphtylen oder Acenaphten:  $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} [1]CH_2 \\ [8]CH_2 \end{Bmatrix}$ , Schmp.  $95^\circ$ , Sdep.  $277^\circ$ ,  
welches pyrogen aus  $\alpha$ -Aethylnaphtalin, oder durch Einwirkung von alko-  
holischem Kali auf  $\alpha$ -Bromaethylnaphtalin  $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$  entsteht.  
Es findet sich auch im Steinkohlentheer. Die 1,8-Stellung der Aethylen-  
gruppe wird bewiesen durch die Oxydation des Acenaphtens zu Naphtal-  
säure (S. 405) mittelst Natriumbichromat und Schwefelsäure; als Neben-  
product bei dieser Oxydation entsteht Acenaphtenchinon  $C_{10}H_6(CO)_2$ , Schmp.  
 $261^\circ$ , welches durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig in Acenaphtenon  
 $C_{10}H_6CH_2 \cdot CO$ , Schmp.  $121^\circ$ , mit HJ und Phosphor in Bisacenaphtylyden  
 $(C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C)_2$ , Schmp.  $294^\circ$ , umgewandelt, durch Alkali zu Naphtalde-  
hydsäure aufgespalten wird (B. **26**, R. 710):



Leitet man Acenaphtendampf über glühendes Bleioxyd, so ent-  
steht durch Abspaltung von  $2H$ : Acenaphtylen  $C_{10}H_6 \begin{Bmatrix} \cdot CH \cdot \\ \cdot CH \cdot \end{Bmatrix}$ , gelbe Tafel (S.  
415) (B. **26**, 2354), Schmp.  $92^\circ$ , Sdep.  $270^\circ$  u. Zers., das durch Chromsäure  
ebenfalls zu Naphtalsäure oxydirt wird.

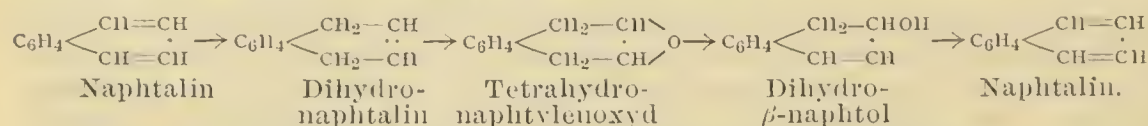
#### 14. Hydronaphtalinverbindungen.

Wie an das Benzol die hydroaromatischen Verbindungen,  
schliessen sich an das Naphtalin die Hydronaphtaline. Das Naphtalin  
und seine Derivate addiren glatter wie die Benzolabkömmlinge  
Wasserstoff und Halogen. Die nur in einem Kern hydrirter Na-  
phtalinderivate sind deshalb bemerkenswerth, weil sie an einer  
Substanz die Unterschiede zwischen *aromatischem* und *hydroaro-*  
*matischem* oder *alicyclischem* Kern erkennen lassen. Indem der  
nicht hydrirte Kern des betreffenden Naphtalinderivats aromatische  
Eigenschaften behält, der hydrirte, *alicyclische* dagegen diejenigen  
eines Fettradikals annimmt, gewinnt das ganze System den Charakter  
eines homologen Benzolderivats (Bamberger, A. **257**, 1).

**A. Dihydronaphtalinderivate:** Durch Reduction von Naphtalin in  
aethylalkoholischer, siedender Lösung mit Natrium entsteht **Dihydronaphtalin**  
 $C_{10}H_{10}$ , Schmp.  $15^\circ$ , Sdep.  $212^\circ$ , welches die beiden hinzutretenden H-Atome  
in 1,4-Stellung enthält, da es durch Oxydation in o-Phenylendiessigsäure über-  
geführt wird. Es ist als der Kohlenwasserstoff des  $\alpha$ -Naphtochinons aufzu-  
fassen, falls man dieses für ein Diketon ansieht. Das Dihydronaphtalin  
verhält sich den Olefinen, z. B. dem Aethylen, darin ähnlich, dass es  
leicht zwei einwerthige Atome oder Radicale addirt: mit Brom bildet es

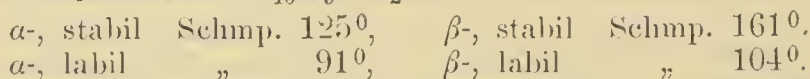


ein Dibromid, mit ClOH ein Glycolchlorhydrin (s. S. 409); das aus letzterem leicht zu gewinnende Tetrahydronaphtylenoxyd (S. 409) vermag sich unzulagern in 1,2-Dihydro- $\beta$ -naphtol  $C_{10}H_{10}O$ , Sdep. 162–168<sup>0</sup> (28mm), das durch Oxydation: o-Hydrozimmtcarbonsäure (S. 389), durch  $H_2O$ -Abspaltung leicht: Naphtalin bildet (A. 288, 74):

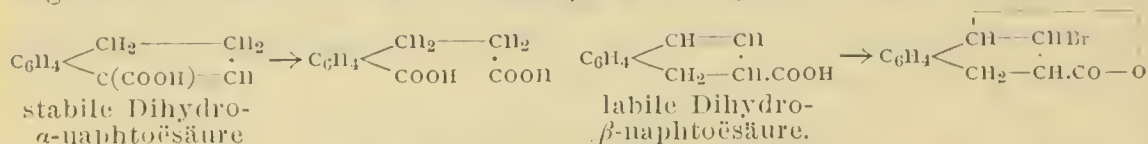


Naphtalindichlorid  $C_{10}H_8Cl_2$ , aus Naphtalin mit Kaliumchlorat und Salzsäure, ist ein gelbliches Oel, das schon bei 40–50<sup>0</sup> und HCl-Abspaltung in  $\alpha$ -Chlornaphtalin übergeht.

Dihydronaphtoësäuren: Durch Reduction mit Natriumamalgam nehmen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtoësäure zunächst 2H-Atome in den mit Carboxyl verbundenen Ring auf und bilden in der Kälte: *labile*, in der Wärme: *stabile* Dihydronaphtoësäuren  $C_{10}H_9.CO_2H$ :



Durch Kochen mit Natronlauge werden die labilen Modificationen in die stabilen umgewandelt. Die stabile  $\alpha$ -Säure giebt bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  Hydrozimmtcarbonsäure, die labile nur Oxalsäure und Phtalsäure; das Dibromid der labilen  $\beta$ -Säure geht im Gegensatz zur stabilen Modification leicht in ein gebromtes Lacton über; aus diesen Thatsachen folgen für die stabile  $\alpha$ - und die labile  $\beta$ -Säure folgende Formeln (A. 266, 169):

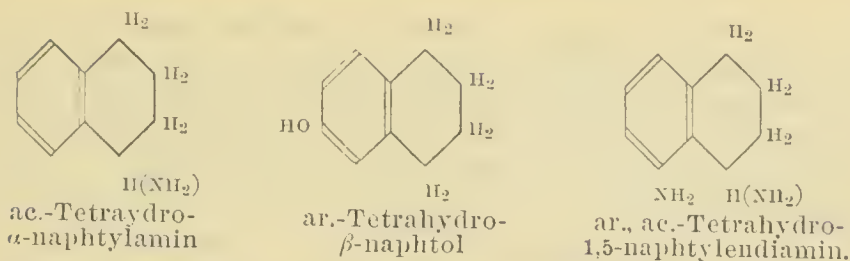


Die Dihydro- $\beta$ -säuren geben durch Oxydation mit Ferridecyankali wieder  $\beta$ -Naphtoësäure.

**B. Tetrahydronaphtalinderivate:** Tetrahydronaphtalin  $C_{10}H_{12}$ , Sdep. 206<sup>0</sup>, entsteht durch Reduction von Naphtalin mit Natrium in amylalkoholischer Lösung, ferner aus  $\alpha$ -Tetrahydronaphtylamin durch Eliminieren der  $NH_2$  Gruppe: die H Atome stehen daher nur in einem Kern (s. u.). Naphtalintetrachlorid  $C_{10}H_8Cl_4$ , Schmp. 182<sup>0</sup>, durch Einleiten von Chlor in eine Chloroformlösung von Naphtalin erhalten, bildet beim Kochen mit alkoholischem Kali Dichlornaphtalin (S. 391). Ueber Oxydation des Naphtalintetrachlorids s. B. 28, R. 392. Ueber Chloradditionsproducte gechlorter und sulfurirter Naphtaline s. B. 24, R. 713.

Besonders interessant sind die Hydrirungsproducte der Naphtylamine und Naphtole, welche in siedender amylalkoholischer Lösung mit Na behandelt je 4 H Atome in einen Kern aufnehmen. Ist dieser Kern der Träger der  $NH_2$  oder OH Gruppe, so verliert das betreffende Derivat den Charakter eines Naphtylamins oder Naphtols und nimmt denjenigen eines in der Seitenkette amidirten oder hydroxylierten homologen Benzols an; wird jedoch der nicht substituirte Kern hydrirt, so erhalten die Substanzen den Charakter homologer Aniline oder Phenole. E. Bamberger, der diese Verhältnisse zuerst beobachtete und klar legte, bezeichnet die letzteren Tetrahydro-derivate als *aromatische* (ar.-), die ersteren als *aliphatisch-cyclische* oder *alicyclische* (ac.-):





$\alpha$ -Naphtylamin und  $\alpha$ -Naphtol bilden bei der Reducirung ar-Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin und -naphtol, die  $\beta$ -Verbindungen bilden nebeneinander das ar- und das ac-Tetrahydroderivat, und zwar letzteres vorwiegend. 1,5-Naphtylendiamin liefert ac-, ar-Tetrahydronaphtylendiamin, das durch Eliminirung der aromatischen  $\text{NH}_2$  Gruppe ac-Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin bildet:

ar-Tetrahydronaphtylamine  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : (\text{C}_4\text{H}_8)$ ,  $\alpha$ - Sdep.  $275^\circ$ ,  $\beta$ - Sdep.  $276^\circ$ , schwache Basen, bilden Diazo- und Azoverbindungen; sie reduciren leicht die Salze von Edelmetallen; durch Oxydation von  $\text{MnO}_4\text{K}$  geben sie Oxalsäure und Adipinsäure (S. 389). Die  $\alpha$ -Verbindung liefert durch Oxydation mit Chromsäure ar-Tetrahydro- $\alpha$ -naphtochinon  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2 : (\text{C}_4\text{H}_8)$ , Schmp.  $55^\circ$ , das durchaus dem Benzochinon gleicht, z. B. giebt es wie jenes mit Phenylhydrazin kein Hydrazon (vgl. S. 403). ac-Tetrahydronaphtylamine  $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2)$ ,  $\alpha$ - Sdep.  $246^\circ$ ,  $\beta$ - Sdep.  $249^\circ$ , starke Basen, die  $\text{CO}_2$  aus der Luft aufnehmen; sie bilden keine Diazoverbindungen; Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  öffnet nur den hydrierten Ring unter Bildung von o-Zimmtcarbon-säure. ac-, ar-Tetrahydro-1,5-naphtylendiamin  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : (\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2)$ , Schmp.  $77^\circ$ , Sdep.  $264^\circ$ , vereinigt in sich zugleich die Eigenschaften eines aromatischen und eines alicyclischen Amins; es enthält ein *asymmetrisches* C-Atom und ist in eine rechts- und eine linksdrehende Modification gespalten worden.

ar-Tetrahydro- $\alpha$ -naphtol  $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : (\text{C}_4\text{H}_8)$ , Schmp.  $69^\circ$ , Sdep.  $265^\circ$ , entsteht auch aus ar-Tetrahydro- $\alpha$ -naphtylamin mittelst der Diazoverbindung. ac-Tetrahydro- $\beta$ -naphtol  $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{C}_4\text{H}_7\text{OH})$ , Oel, Sdep.  $264^\circ$ , zeigt den Charakter eines Fettalkohols und gleicht den ähnlich zusammengesetzten Campheralkoholen, dem Menthol und Borneol (S. 311, 321).

Eine Reihe von Tetrahydronaphtalinderivaten sind vom Dihydronaphtalin (S. 407) ausgehend erhalten worden: Phenol addirt sich an Dihydronaphtol zu Tetrahydronaphtylphenol  $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{C}_4\text{H}_7 \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OH})$ , Schmp.  $130^\circ$  (B. 24, 179), Brom zu Dihydronaphtalindibromid  $\text{C}_6\text{H}_4 : (\text{C}_4\text{H}_6\text{Br}_2)$ . Letzteres giebt beim Kochen mit Kalicarbonat Tetrahydronaphtylenglycol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CHOH} \\ \text{CH}_2 - \text{CHOH} \end{matrix}$ , Schmp.  $135^\circ$ , das durch Oxydation zu o-Phenylendiessigsäure gespalten wird. Es ist ein Analogon des Aethylenglycols; das Chlorhydrin (S. 408)  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}(\text{OH})$ , Schmp.  $117^\circ$ , giebt mit Kali Tetrahydronaphtylenoxyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}$ , Schmp.  $43^\circ$ , Sdep.  $258^\circ$ , welches alle chemischen Eigenschaften des Aethylenoxyds (I, 294) zeigt. Durch Einwirkung von Basen sind aus dem Chlorhydrin eine Reihe von „Alkinen“ (I, 302) dargestellt worden, von denen das Trimethyl-oxytetrahydronaphtylenammoniumhydroxyd  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CHOH} \\ \text{CH}_2 - \text{CHN}(\text{CH}_3)_3\text{OH} \end{matrix}$  wegen seiner nahen Beziehungen zum Cholin (I. 303) erwähnt werden möge. Durch Einwirkung schwacher Alkalien wird das Chlorhydrin in das mit Tetrahydronaphtylenoxyd isomere  $\beta$ -Ketotetrahydronaphtalin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CO} \end{matrix}$ , Schmp.  $18^\circ$ , Sdep.  $138^\circ$  (16 mm) übergeführt, welches auch durch De-

stillation von o-Phenylpropionessigsäure (S. 390) erhalten wird (B. 28, R. 745); es verhält sich gegen Natriumbisulfit, Phenylhydrazin, Hydroxylamin wie ein Fettketon (B. 27, 1547). Diketotetrahydronaphtalinderivate sind die Chloradditionsproducte der Naphtochinone, die durch HCl Abspaltung leicht substituirte Naphtochinone bilden (S. 401, 402).

Diketotetrahydronaphtylenoxyd  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{CH} \\ \text{CO}-\text{CH} \end{smallmatrix} \text{o}$ , Schmp.  $136^\circ$ , entsteht aus  $\alpha$ -Naphtochinon mit Chlorkalklösung (s. S. 401 u. A. 286, 71).

Die Tetrahydronaphtoësäuren sind wiederum in aromatische und alicyclische zu trennen. ar-Tetrahydro- $\alpha$ -naphtoësäure  $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 : (\text{C}_4\text{H}_8)$ , Amid Schmp.  $182^\circ$ , entsteht aus ihrem Nitril, dem Umsetzungsproduct von ar-Tetrahydro- $\alpha$ -naphtalindiazochlorid mit Cyankalium-Cyankupfer.

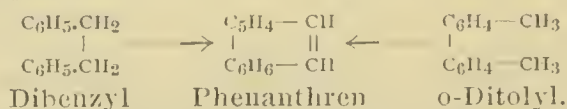
ac-Tetrahydronaphtoësäuren,  $\alpha$ - Schmp.  $85^\circ$ ,  $\beta$ - Schmp.  $96^\circ$ , entstehen durch Reduction der Naphtoë- und Dihydronaphtoë-säuren mit Natriumamalgam. Sie sind gegen Permanganat beständiger als die Dihydrosäuren, wodurch sie sich diesen gegenüber als gesättigte Säuren erweisen. Bei längerer Einwirkung des Oxydationsmittels werden sie zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt (A. 266, 202).

ac-Tetrahydronaphtalindicarbonsäure  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C}_4\text{H}_6(\text{CO}_2\text{H})_2]$  schmilzt bei  $199^\circ$  unter Bildung ihres bei  $184^\circ$  schmelzenden Anhydrids. Letzteres entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Tetrahydronaphtalintetracarbonsäure, deren Ester synthetisch aus o-Xylylenbromid mit der Natriumverbindung des Dimalonsäureesters (I, 511) gewonnen wird (S. 387) (B. 17, 448).

C. Hexa-, Octo-, Deko- und Dodekahydronaphtalin  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ,  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  und  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ , Sdep.  $200^\circ$ ,  $185-190^\circ$ ,  $173-180^\circ$  und  $153-158^\circ$ , sind durch höheres Erhitzen von Naphtalin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhalten worden (B. 16, 796, 3032; A. 187, 164).

### 3. Phenanthrengruppe.

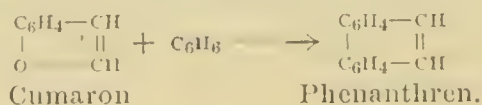
Das Phenanthren findet sich im Steinkohlentheer neben dem Anthracen (S. 416), ferner neben Fluoranthren und Pyren (S. 416) im *Stubb*, einem Destillationsproduct der Quecksilbererze von Idria. Es entsteht synthetisch 1) neben Diphenyl, Anthracen und anderen Kohlenwasserstoffen aus verschiedenen Benzolverbindungen, wenn man ihre Dämpfe durch glühende Röhren leitet, so aus Toluol, aus Stilben, aus Diphenyl mit Aethylen, und besonders aus Dibenzyl sowie aus o-Ditolyl:



2) aus Natrium und o-Brombenzylbromid neben Anthracen (S. 417):

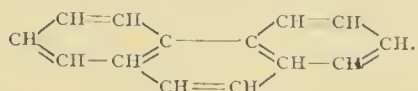


3) Durch Erhitzen von Cumaron mit Benzol (B. 23, 85):

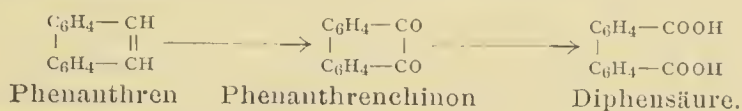


Aehnlich entsteht aus Cumaron und Naphtalin Chrysen (S. 413), aus Furfuran und Anilin Amidonaphtalin (S. 388).

Diesen Bildungsweisen gemäss muss das Phenanthren als ein Diphenylderivat aufgefasst werden, in welchem 2 Orthostellen der 2 Benzolringe durch die Gruppe  $\text{CH}=\text{CH}$  verbunden sind, welche daher mit 4 C-Atomen der 2 Benzolringe einen dritten normalen Benzolring bildet:



Zu denselben Schlüssen führt die Oxydation des Phenanthrens, bei welcher zunächst Phenanthrenchinon, weiterhin Diphensäure oder Diphenyl-o-dicarbonsäure (S. 337) gebildet wird:



**Phenanthren**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ , Schmp.  $99^\circ$ , Sdep.  $340^\circ$ , farblose Krystalle, löst sich leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol und Wasser; die Lösungen fluoresciren bläulich.

Pikrat  $\text{C}_{14}\text{H}_{10} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}(\text{NO}_2)_3$ , gelbe Nadeln, Schmp.  $144^\circ$ . Ueber Gewinnung des Phenanthrens aus dem Rohanthracen s. A. **196**, 34; B. **19**, 761.

Durch Erhitzen des Phenanthrens mit HJ-Säure und Phosphor entstehen: Phenanthrentetrahydrür  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ , Sdep.  $310^\circ$ , und Phenanthrenperhydrür  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ , Sdep.  $270-275^\circ$  (B. **22**, 779).

Durch Einwirkung von Chlor auf Phenanthren entstehen Substitutionsproducte; das Octochlorphenanthren  $\text{C}_{14}\text{H}_2\text{Cl}_8$ , Schmp.  $270-280^\circ$ , wird durch weiteres Chloriren in  $\text{C}_6\text{Cl}_6$  und  $\text{CCl}_4$  gespalten. Brom in  $\text{CS}_2$ -Lösung addirt sich zu Phenanthrendibromid  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$ , das unter HBr-Abspaltung in Bromphenanthren  $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{Br}$ , Schmp.  $63^\circ$ , übergeht, welches durch Chromsäure zu Phenanthrenchinon oxydirt wird.

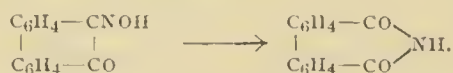
Durch Nitriren von Phenanthren entstehen drei Nitrophenanthrene, die durch Reduction Amidophenanthrene geben. Durch Sulfuriren wurden zwei Phenanthrensulfosäuren erhalten, welche sich in die entsprechenden Cyanide und Carbonsäuren überführen lassen:  $\alpha$ -Phenanthrencarbonsäure  $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $266^\circ$ , giebt durch Oxydation Phenanthrenchinoncarbonsäure, während die  $\beta$ -Säure  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $251^\circ$ , Phenanthrenchinon liefert.

**Phenanthrenchinon**  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2(\text{CO})_2$ , Schmp.  $198^\circ$ , orangegelbe unzersetzt destillirende Nadeln, entsteht durch Einwirkung von Chromsäure auf Phenanthren in Eisessiglösung, oder Erwärmen mit Chromsäuremischung (A. **196**, 38). Es löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Benzol, wenig in Wasser; die dunkelgrüne Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch Wasser wieder gefällt. Fügt man zu der Lösung von Phenanthren in Eisessig thiotolenthaltiges Toluol und Schwefelsäure, so entsteht eine blaugrüne Färbung (s. Thiophen).



In seinem Verhalten erinnert das Phenanthrenchinon sehr an das  $\beta$ -Naphthochinon (S. 402). Es ist geruchlos, mit  $H_2O$ -Dämpfen nicht flüchtig, verbindet sich mit ein und zwei Mol. Hydroxylamin und wird durch schweflige Säure reducirt.

Phenanthrenchinonmonoxim  $C_{14}H_8O(NOH)$ , goldgelbe Nadeln, Schmp.  $158^0$ , erleidet beim Erhitzen mit Eisessig und Salzsäure auf  $130^0$  Umlagerung unter Bildung von Diphenimid (S. 337) (B. 21, 2356):



Das Dioxim bildet ein Anhydrid  $C_{10}H_6\begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix}O$ , Schmp.  $181^0$ , ein Furazaderivat.

Als o-Diketon verbindet sich das Phenanthrenchinon mit o-Diaminen zu Phenazinderivaten. Ueber Condensationen mit Acetessigester und Aceton s. B. 24, R. 630, 631. Durch Chromsäuremischung oder Kochen mit alkoholischem Kali wird Phenanthrenchinon zu Diphensäure oxydirt (s. o.), beim Glühen mit Natronkalk entstehen *Diphenylenketon* (S. 415), *Fluoren* (S. 414) und Diphenyl. Beim Kochen mit wässriger Natronlauge wird *Diphenylenglycolsäure* (S. 415), *Fluorenalkohol* (S. 415) und *Diphenylenketon*, beim Glühen mit Zinkstaub Phenanthren gebildet.

Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit conc. schwefliger Säure wird es zu Phenanthrenhydrochinon, *Dioxyphenanthren*  $\begin{array}{c} C_6H_4-C(OH) \\ | \quad \parallel \\ C_6H_4-C(OH) \end{array}$  reducirt, welches man auch durch Reduction von *Diphensäurechlorid* (S. 337) erhält; durch Erwärmen mit HJ-Säure bildet das Phenanthrenchinon Phenanthron

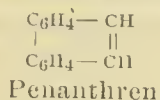
$\begin{array}{c} C_6H_4-CH_2 \\ | \\ C_6H_4-CO \end{array}$ , mit HJ-Säure und Phosphor in Eisessiglösung: Monacetyldioxyphenanthren  $(C_6H_4)_2\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ | \\ COH \end{array}$ , das beim Erhitzen zu *Tetraphenylenfurfuran*

$\begin{array}{c} C_6H_4-CH \\ | \quad \parallel \\ C_6H_4 \end{array} \quad \begin{array}{c} -CH-C_6H_4 \\ \parallel \quad | \\ CH-O-CH-C_6H_4 \end{array}$  condensirt wird (B. 26, R. 585). Setzt man ein Gemisch von Phenanthrenchinon und Aldehyden dem Sonnenlicht aus, so treten die Substanzen in Verbindung unter Bildung von Monacetyldiphenanthrenhydrochinonen (A. 249, 137), der Aldehyd wird also oxydirt, das Phenanthrenchinon reducirt.

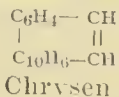
Ein homologes Phenanthren ist das **Reten** oder **Methylisopropylphenanthren**  $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\begin{smallmatrix} \diagup CH \\ \diagdown CH \end{smallmatrix}C_6H_4$ , Schmp.  $98^0$ , Sdep.  $394^0$ , das sich im Theer zahlreicher Nadelhölzer, sowie in einigen Erdharzen findet, aus deren höchstsiedenden Fractionen es abgeschieden wird. Pikrat, Schmp.  $123^0$ . Durch Oxydation in Eisessig mit Chromsäure bildet es **Retenchinon** oder *Methylisopropylphenanthrenchinon*  $C_{12}H_{16}O_2$ , Schmp.  $197^0$ , das sich dem Phenanthren durchaus analog verhält. Durch Einwirkung von Natronlauge bildet es **Retendiphensäure**  $C_{16}H_{16}\begin{smallmatrix} COOH \\ | \\ COOH \end{smallmatrix}$  und **Retenglycolsäure**  $C_{16}H_{16}\begin{smallmatrix} COOH \\ | \\ C(OH).COOH \end{smallmatrix}$ . Durch Oxydation mit  $MnO_4K$  entsteht **Retenketon**  $(CH_3)(C_3H_7)C_6H_2\begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{smallmatrix}C_6H_4$  (S. 415) und *Diphenylenketondicarbonsäure* (S. 416) (B. 18, 1027, 1754; R. 558).

Durch Erhitzen von Reten mit HJ-Säure und Phosphor auf  $250^0$  entsteht **Retendodekahydrür**, *Dehydrofichtelit*  $C_{18}H_{30}$ , Oel, Sdep.  $336^0$ , das sich auch bildet durch Einwirkung von Jod auf den Fichtelit  $C_{18}H_{32}$ , Schmp.  $46^0$ , der sich neben Reten im Torf fossiler Fichten findet (B. 22, 498, 635, 780, 3369).

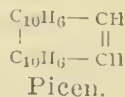
Ähnliche Structur wie das Phenanthren besitzen **Chrysen** und **Picen**, welche man ebenso vom Phenylnaphtalin und Dinaphtyl ableiten kann, wie das Phenanthren vom Diphenyl:



Phenanthren

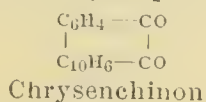


Chrysen

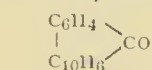


Picen.

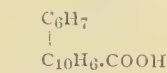
Die Constitution dieser Substanzen wird hauptsächlich erschlossen durch ihre Oxydationsproducte. Mit Chromsäure oxydirt liefern sie zunächst, dem Phenanthrenchinon entsprechend, Chrysenchinon und Picenchinon, die sich weiter in Chrysen- und Picenketon, Chrysen- und Picensäure,  $\beta$ -Phenylnaphtalin und  $\beta$ -Dinaphtyl überführen lassen:



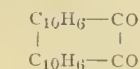
Chrysenchinon



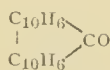
Chrysenketon



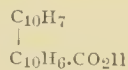
Chrysensäure

 $\beta$ -Phenylnaphtalin

Picenchinon



Picenketon



Picensäure

 $\beta$ -Dinaphtyl.

**Chrysen**  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ , Schmp.  $250^\circ$ , Sdep.  $448^\circ$ , bildet in reinem Zustande silberweisse, violett fluorescirende Blättchen, in unreinem Zustande ist es gelb gefärbt, daher sein Name, von  $\chi\rho\acute{\upsilon}\varsigma\epsilon\omicron\varsigma$  goldgelb. Es findet sich in den sehr hoch siedenden Antheilen des Steinkohlentheers. Synthetisch wird es aus Phenylnaphtylaethan  $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{--CH}_2\text{.C}_{10}\text{H}_7$ , ähnlich wie Phenanthren aus Dibenzyl (S. 410), ferner aus Cumaron und Naphtalin (S. 410) gewonnen. Es bildet sich auch in guter Ausbeute durch Erhitzen von Inden (S. 381):  $2\text{C}_9\text{H}_8 = \text{C}_{18}\text{H}_{12} + 4\text{H}$  (B. 26, 1544). Substituirte Chrysene s. B. 24, 949. Durch Erhitzen von Chrysen mit HJ-Säure und Phosphor entstehen die Hydrüre  $\text{C}_{18}\text{H}_{28}$ , Sdep.  $360^\circ$ , und  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}$ , Schmp.  $115^\circ$ , Sdep.  $353^\circ$  (B. 22, 135).

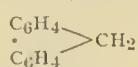
Durch Erwärmen von Chrysen in Eisessig mit Chromsäure entsteht **Chrysenchinon**  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_2$ , rothe Nadeln, Schmp.  $235^\circ$ . Beim Destilliren mit Bleioxyd geht das Chrysenchinon in Chrysenketon  $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}$  über, das sich zu Chrysenfluoren  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--C}_{10}\text{H}_6$  (S. 414) reduciren lässt. Durch Erhitzen mit Natronkalk bildet das Chrysenchinon Chrysensäure oder  $\beta$ -Phenylnaphtylcarbonsäure (S. 405), die durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung  $\beta$ -Phenylnaphtalin liefert (B. 26, 1745).

**Picen**  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$ , Schmp.  $364^\circ$ , ist der höchstschmelzende Kohlenwasserstoff und wird durch Destillation von Braunkohlenpech und Petrolenrückständen erhalten. Synthetisch ist es aus Naphtalin und Aethylenbromid mit  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  dargestellt worden (B. 24, R. 963). Es ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich, am leichtesten in rohem Cymol. Durch HJ-Säure und Phosphor bei  $250^\circ$  wird es zu Picenperhydrür  $\text{C}_{22}\text{H}_{36}$ , Schmp.  $175^\circ$ , reducirt. Durch Chromsäure wird das Picen zu Picenchinon oxydirt, das sich analog dem Chrysen einerseits in Picenketon, Picenfluorenalkohol und Picenfluoren  $(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{CH}_2$ , andererseits in Picensäure oder Dinaphtylcarbonsäure und in  $\beta$ -Dinaphtyl überführen lässt (B. 26, 1751).

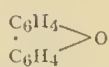
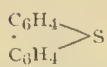
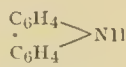
#### 4. Fluorengruppe.

Wie das Phenanthren, Chrysen und Picen als sym. o-Aethylderivate des Diphenyls, Phenylnaphtyls und Dinaphtyls, so können

das *Fluoren*, *Chrysenfluoren* und *Picenfluoren* als o-Methylderivate dieser Kohlenwasserstoffe betrachtet und demgemäss auch als *Diphenylenmethan*, *Phenylennaphtylen*- und *Dinaphtylenmethan* bezeichnet werden. Sie können anderseits, gleich dem Inden, als condensirte Pentenderivate (S. 385) aufgefasst werden: *Dibenzopenten*, *Benzonaphto*- und *Dinaphtopenten*. Das Fluoren steht auch in nahen Beziehungen zum Diphenylenoxyd, Diphenylensulfid und Diphenylenimid oder Carbazol (s. d.), den Dibenzoderivaten des Furfurans, Thiophens und Pyrrols:



Fluoren

Diphenylen-  
oxydDiphenylen-  
sulfidDiphenylen-  
imid.

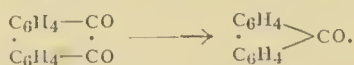
Allgemeine Bildungsweisen: 1) Beim Leiten der Dämpfe von Diphenylmethan durch glühende Röhren entsteht Fluoren oder Diphenylenmethan, ebenso aus  $\beta$ -Naphtylphenylmethan: Chrysofluoren:



2) o-Diphenylcarbonsäure, Phenylnaphtylcarbonsäure oder Chrysen-säure und Dinaphtylcarbonsäure oder Picensäure liefern beim Erhitzen für sich oder ihrer Salze Fluoren-, Chrysen- und Pickenketon, die sich leicht zu Fluoren, Chrysofluoren und Picenfluoren reduciren lassen; umgekehrt liefern die Ketone beim Schmelzen mit Kali wieder die Säuren:



3) Phenanthren-, Chrysen- und Pichenchinon (S. 411, 413) geben durch oxydirende Agentien ebenfalls die Ketone der entsprechenden Fluorene:



**Fluoren**, *Diphenylenmethan*  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}$ , Schmp.  $113^\circ$ , Sdep.  $295^\circ$ , farblose, violett fluorescirende Nadeln, Pikrat, Schmp.  $81^\circ$ , findet sich im Steinkohlentheer (Fraction 300—305 $^\circ$ ). Es entsteht pyrogen aus Diphenylmethan (s. o.) und aus Diphenylenketon (s. u.) durch Reduction mit Zinkstaub oder HJ-Säure und Phosphor bei  $160^\circ$ . Mit Chromsäure oxydirt bildet es wieder Diphenylenketon.

**Retenfluoren**, *Methylisopropyldiphenylenmethan*  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)\text{C}_6\text{H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} > \text{CH}_2$

Schmp.  $97^\circ$ , entsteht ebenfalls aus seinem Keton durch Zinkstaubdestillation. **Chrysofluoren**, *Naphtylenphenylenmethan*  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $180^\circ$ , aus  $\beta$ -Benzylnaphtalin oder aus Chrysoketon. Ein isomeres **Isochrysofluoren**, Schmp.  $76^\circ$ , entsteht aus  $\alpha$ -Benzylnaphtalin (B. 27, 953). **Picenfluoren**, *Picnylenmethan*  $(\text{C}_{10}\text{H}_6)_2\text{CH}_2$ , Schmp.  $306^\circ$ , aus seinem Keton mit HJ-Säure bei  $160\text{—}175^\circ$  (A. 284, 70).

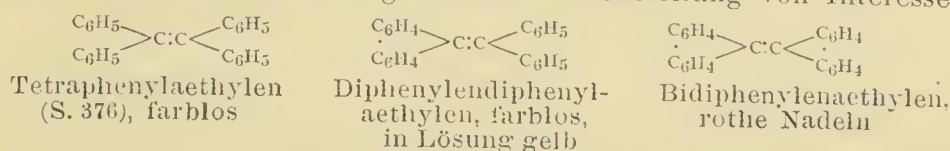
**Diphenylenphenylmethan**, *ins.-Phenylfluoren*  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $146^\circ$ , entsteht aus Triphenylmethanchlorid  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$  oder Triphenylmethankalium (S. 347) beim Erhitzen, aus Fluorenalkohol, Benzol und Schwefelsäure (B. 22, R. 660), aus Hydrofluoransäure (S. 360) durch Destillation über Natronkalk.

**Diphenyldiphenyläthan**  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{CH.CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $217^\circ$  und **Diphenyldiphenyläthylen**  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C:C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $229^\circ$ , entstehen durch



Abbau des **Diphenyldiphenylberusteinsäure-anhydrids**  $\begin{matrix} (C_6H_4)_2.C.CO \\ (C_6H_5)_2.C.CO \end{matrix} > O$ , Schmp. 256°, einem der Reactionsproducte, die man bei der Einwirkung von kalter conc.  $SO_4H_2$  auf Benzilsäure (S. 367) erhält. Das Diphenyldiphenyläthylen wird auch durch Erhitzen von Benzophenonchlorid mit Fluoren erhalten (Ch. Z. 1895, 1033); es bildet farblose Krystalle, deren Lösungen stark gelb gefärbt sind.

**Bidiphenyläthylen, Bifluoren**  $(C_6H_4)_2C:C(C_6H_4)_2$ , Schmp. 188°, wird durch Erhitzen von Fluoren mit Bleioxyd, mit Brom, Chlor oder Schwefel erhalten. Es bildet schön rothe Nadeln, giebt ein farbloses Bromadditionsproduct, das in Xylollösung mit Natrium erhitzt den rothen Kohlenwasserstoff zurückbildet (B. 25, 3140). Bezüglich der Färbung hochcondensirter Kohlenwasserstoffe ist folgende Zusammenstellung von Interesse:



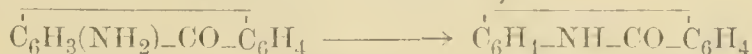
vgl. auch die gelbe Färbung des Acenaphtylens (S. 407).

**Fluorenalkohol**  $(C_9H_4)_2CHOH$ , Schmp. 153°, entsteht aus dem Keton durch Natriumamalgam und aus dem Natriumsalz der Diphenylglycolsäure beim Erhitzen auf 120°. Durch conc. Schwefelsäure oder  $P_2O_5$  wird er intensiv blau gefärbt und bildet dann den **Fluorenäther**  $[(C_6H_4)_2CH]_2O$ , Schmp. 290°. Ebenso wie der Fluorenalkohol werden der **Reten-**, **Chrysen-** und **Picenfluorenalkohol**, Schmp. 134°, 167°, 230°, gewonnen.

**Diphenylketon, Fluorenon**  $(C_6H_4)_2CO$ , Schmp. 84°, Sdep. 341° (B. 27, R. 641), entsteht aus Diphensäure, Isodiphensäure und aus o-Diphenylcarbonsäure (S. 336, 337) durch Erhitzen mit Kalk, aus Fluoren mit Natriumbichromat und Eisessig, aus Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Natronkalk (A. 196, 45; 279, 257), ferner aus der Diazoverbindung des o-Amidobenzophenons (S. 343) durch Kochen mit Wasser (B. 28, 111). Mit  $MnO_4K$  oxydirt bildet es Phtalsäure, beim Schmelzen mit Kali o-Phenylbenzoesäure. Oxim  $(C_6H_4)_2C:NOH$ , Schmp. 193°.

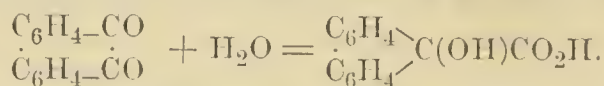
**Retenketon**  $(C_3H_7)(CH_3)\dot{C}_6H_2.CO.\dot{C}_6H_1$ , Schmp. 90°. **Chrysoketon**  $\dot{C}_6H_4.CO.\dot{C}_{10}H_6$ , Schmp. 130°. **Picenketon**  $(C_{10}H_6)_2CO$ , Schmp. 185°.

**o-Oxydiphenylketon, Oxyfluorenon**  $\dot{C}_6H_3(OH).CO.\dot{C}_6H_4$ , Schmp. 115°, entsteht aus sym. o-Diamidobenzophenon (S. 344) durch Kochen der Diazosalze mit Wasser; es bildet gelbrothe oder dunkelrothe Alkalisalze, welche schwachen Farbstoffcharakter zeigen. Durch Schmelzen mit Aetzkali wird es in o-Phenylsalicylsäure  $C_6H_5C_6H_3(OH)COOH$  gespalten, die durch conc. Schwefelsäure wieder zu dem Oxydiphenylketon condensirt wird (B. 28, 112). Das o-Oxydiphenylketon entsteht auch aus dem o-Amidodiphenylketon, Schmp. 138°, welches aus dem Diphenylketoncarbonsäureamid (S. 416) mit Brom und Kalilauge nach der Hofmann'schen Aminreaction erhalten wird. Durch Schmelzen mit Kali wird das o-Amidodiphenylketon in Phenanthridon (s. d.) umgelagert (B. 28, R. 455):



**Carbonsäuren:** **Diphenylenessigsäure, Fluorencarbonsäure**  $(C_6H_4)_2CHCO_2H$ , Schmp. 221°, wird durch Reduction mit HJ-Säure und Phosphor aus Diphenylglycolsäure erhalten.

**Diphenylenglycolsäure**, *ms-Oxyfluorencarbonsäure* ( $C_6H_4$ )<sub>2</sub>C(OH)CO<sub>2</sub>H, Schmp. 162°, entsteht beim Kochen von Phenanthrenchinon mit Natronlauge:



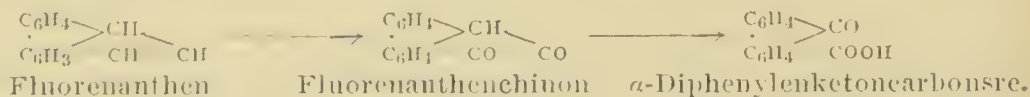
Es findet eine ähnliche Umlagerung statt wie beim Uebergange von Benzil in Benzilsäure (S. 373) oder von  $\beta$ -Naphthochinonen in Oxyindencarbonsäuren (S. 390). Durch conc. Schwefelsäure oder Erhitzen spaltet die Säure sich in CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Fluorenäther (s. o.). Durch CrO<sub>3</sub> wird sie zu Diphenylenketon oxydirt. Analoge der Diphenylenglycolsäure sind aus Reten- und Chrysenchinon (S. 412, 413) gewonnen worden.

**Diphenylenketoncarbonsäuren**  $C_6H_4.CO.C_6H_3.CO_2H$ :  $\alpha$ -Säure, Schmp. 191°, entsteht aus Fluoranthen (s. u.) durch Oxydation mit Chromsäure; sie bildet durch Reduction mit Natriumamalgam  $\alpha$ -Fluorensäure  $C_6H_4.CH_2.C_6H_3.CO_2H$ , Schmp. 245°, die durch Destillation mit Kalk in Fluoren übergeht; durch Schmelzen mit Kali bildet die Ketonsäure Isodiphensäure (S. 337), beim Erhitzen mit Kalk Diphenylenketon. Die  $\beta$ -Säure, gelbe, sublimirende Nadeln, bildet sich durch Erhitzen der Diphenylenketondicarbonsäure (s. u.); die  $\gamma$ - oder Orthosäure, Schmp. 233°, entsteht durch Erhitzen der Diphensäure (S. 337), in die sie durch Kalischmelze wieder verwandelt wird (B. 20, 846; 22, R. 727).

**Diphenylenketondicarbonsäure**  $C_6H_4.CO.C_6H_2(CO_2H)_2$  entsteht aus Retenchinon (S. 412) mit MnO<sub>4</sub>K, gelbes Pulver, das sich bei 270° in CO<sub>2</sub> und  $\beta$ -Diphenylenketoncarbonsäure zersetzt, mit Kalk destillirt Diphenyl, durch Erhitzen des Silbersalzes Diphenylenketon bildet.

In den hochsiedenden Fractionen des Steinkohlentheers finden sich ausser den bisher behandelten condensirten Kohlenwasserstoffen noch das Fluoranthen und Pyren, die beide auch im *Stubbfehl* von Idria (S. 410) vorkommen.

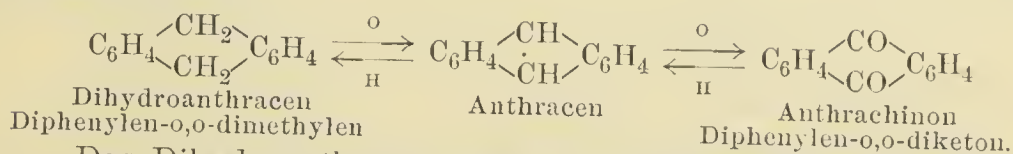
**Fluoranthen** oder **Idryl** C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>, Schmp. 110°, Sdep. 250° (60 mm), Pikrat, Schmp. 182°, wird durch Chromsäuremischung zu Fluoranthenchinon C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, Schmp. 188°, oxydirt, das durch weitere Oxydation unter Abspaltung von CO<sub>2</sub>  $\alpha$ -Diphenylenketoncarbonsäure liefert; das Fluoranthen und Fluoranthenchinon entsprechen daher wahrscheinlich folgenden Formeln (A. 200, 1):



**Pyren** C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>, Schmp. 148°, Sdep. 260° (60 mm), Pikrat, Schmp. 222°, wird durch Chromsäure in Eisessig zu Pyrenchinon C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, durch weitere Oxydation in Pyrensäure C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>(CO)(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> übergeführt, eine Ketondicarbonsäure, die leicht Anhydrid und Amidbildung zeigt (B. 19, 1997), durch Destillation Pyrenketon C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>(CO), Schmp. 141°, bildet. Durch Oxydation von Pyrensäure mit MnO<sub>4</sub>K entsteht 1,4,5,8-Naphtalintetracarbonsäure (S. 406), aus Pyrenketon Naphtalsäure (S. 405). Ueber die Constitution des Pyrens s. B. 20, 365; A. 240, 147.

### 5. Anthracengruppe.

Das Anthracen (*ἄνθραξ*, Kohle), welches neben dem isomeren Phenanthren in den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers enthalten ist, bildet den Stammkörper einer grösseren Gruppe von Substanzen, zu denen vor allem die wichtigen Farbstoffe der Krappwurzel: *Alizarin*, *Purpurin* u. s. w., sowie eine Reihe anderer Pflanzenstoffe gehören. Man kann die Anthracenderivate auch als Diphenylenderivate auffassen, in denen die zwei Phenylengruppen durch zwei zueinander in Orthostellung befindliche C-Atome miteinander verbunden sind:

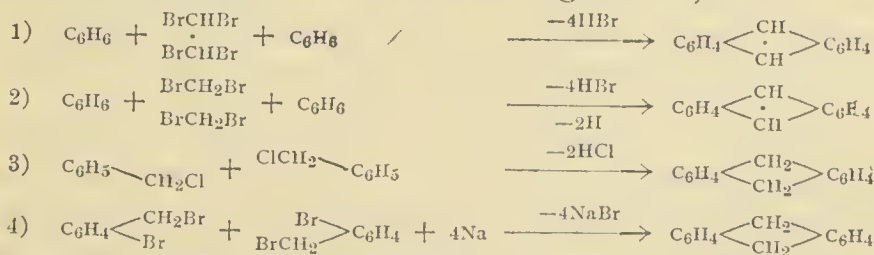


Das Dihydroanthracen geht leicht durch Erhitzen oder Oxydationsmittel unter Verlust von 2H in Anthracen über, wobei eine gegenseitige Bindung der 2 Methylenkohlenstoffe anzunehmen ist (vgl. dagegen B. 24, R. 728). Die synthetischen Bildungsweisen des Anthracens und seiner Abkömmlinge erinnern an diejenigen der Diphenylmethanderivate (S. 338):

1) Aus Benzol, Acetylentetrabromid und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  entsteht Anthracen (B. 16, 623). 2) Ebenso entsteht Anthracen aus Methylenbromid, Benzol und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  durch H-Abspaltung des primär gebildeten Dihydroanthracens. 3) Ferner entsteht Dihydroanthracen, und weiterhin Anthracen aus 2 Mol. Benzylchlorid mit  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ , wobei als Nebenproduct Toluol auftritt, oder mit Wasser bei 200° (Limpricht 1866), wobei als Nebenproduct Dibenzyl (S. 368) gebildet wird.

Auch aus Diphenylmethan mit  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  entsteht Anthracen, indem wahrscheinlich zunächst eine Zerlegung des ersteren in Benzylchlorid und Benzol stattfindet; as.-Diphenylaethan liefert analog ms-Dimethylantracen (B. 27, 3238).

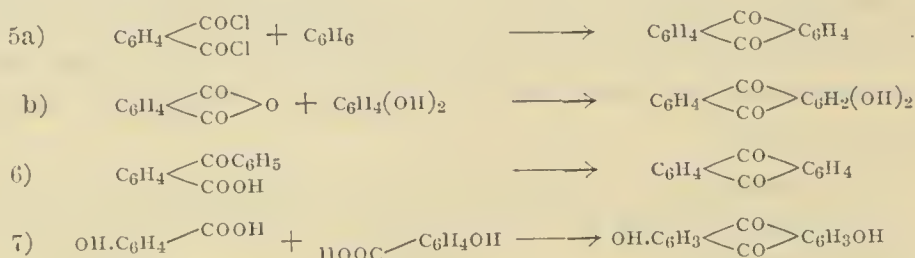
4) Schliesslich bildet sich Dihydroanthracen aus 2 Mol. o-Brombenzylbromid mit Natrium (B. 12, 1965) (vgl. S. 410):



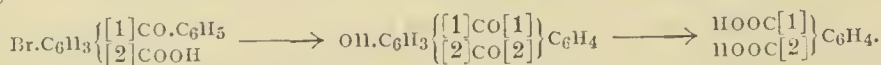
Anthrachinone entstehen 5a) aus Phtalsäurechlorid und Benzolen mit Zinkstaub. 5b) Aehnlich entstehen beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit 1 Mol. eines ein- oder mehrwerthigen Phenols und Schwefelsäure auf 150° Oxyanthrachinone, während sich



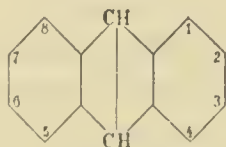
bei Ueberschnss der Phenole: Phtaleine bilden (vgl. S. 361). 6) Aus o-Benzoylbenzoësäure beim Erhitzen mit  $P_2O_5$  entsteht Anthrachinon; die substituirten Benzoylbenzoësäuren geben die substituirten Anthrachinone. 7) Aus Metaoxy- und Dimetadioxybenzoësäuren beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehen Di- und Tetraoxyanthrachinone (S. 214):



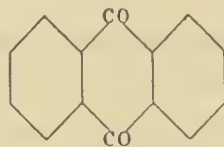
Diese Bildungsweisen, sowie eine Reihe anderer, wie die des Anthrachinons aus o-Tolylphenylketon mit Bleioxyd, des Anthracens und Methylanthracens aus o-Tolylphenylketon und o-Ditolylketon mit Zinkstaub (B. 23, R. 198), bestätigen die angenommene Symmetrie der Anthracenderivate, für welche zudem nachfolgende Thatsache beweisend ist: Bromirte o-Benzoylbenzoësäure aus o-Phtalsäure (S. 346) liefert Bromanthrachinon; das aus diesem gewonnene Oxyanthrachinon aber lässt sich zu o-Phtalsäure oxydiren (vgl. Constitutionsbeweis des Naphtalins S. 386) (B. 12, 2124):



Das Anthrachinon und das mit diesem genetisch verknüpfte Anthracen haben demnach symmetrische Constitution, entsprechend den Symbolen:



Anthracen



Anthrachinon.

Das Anthracen ist ein aus drei Benzolkernen condensirter Kern, von denen der mittelste eine Parabindung aufweist. Die Stellungen 1, 4, 5, 8 ( $\alpha$ -) und 2, 3, 6, 7 ( $\beta$ -) sind gleichwerthig. Durch Ersetzung der zwei mittleren H-Atome entstehen  $\gamma$ - oder Meso-derivate; im Gegensatz dazu bezeichnet man auch die Substituenten der beiden äusseren Benzolkerne durch die Vorsilbe Benz-. Bei den meisten Umwandlungen des Anthracens werden zunächst die mittleren C-Atome angegriffen.

**Anthracen**  $C_{14}H_{10}$ , Schmp.  $213^0$ . Sdep.  $351^0$ , isomer mit Tolan (S. 369) und Phenanthren (S. 410), entsteht ausser nach den S. 417 angeführten Methoden durch Einwirkung von  $Al_2Cl_6$  auf eine Benzollösung von Trichloressigsäurebenzylester (B. 28, R. 148). Es findet sich in grösserer Menge im Steinkohlentheer.

Man reinigt das käufliche Rohanthracen, das von  $340^0$  bis über  $360^0$  siedet, am besten durch Behandlung mit flüssiger schwefliger Säure, welche grösstentheils die Beimengungen aufnimmt (B. 26, R. 634). Ueber

weitere Reinigungsverfahren s. B. 18, 3034; 21, R. 75: A. 191, 288. Chemisch reines Anthracen stellt man durch Erhitzen von Anthrachinon mit Zinkstaub dar.

Das Anthracen krystallisirt in farblosen monoklinen Tafeln mit schön blauer Fluoreszenz. Es ist in Alkohol und Aether schwer, leicht in heissem Benzol löslich. Mit Pikrinsäure bildet es die Verbindung  $C_{14}H_{10} \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , rothe Nadeln, Schmp. 138°.

Setzt man eine gesättigte Lösung von Anthracen in Benzol oder besser Xylol (B. 26, R. 547) dem Sonnenlicht aus, so scheidet sich eine dimolekulare Modification aus, das sog. **Paranthracen**  $(C_{14}H_{10})_2$ , das bei 244° unter Rückbildung von gew. Anthracen schmilzt, in Benzol schwer löslich ist und von Brom und Salpetersäure nicht angegriffen wird.

**Alkylierte Anthracene:** a)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ \diagdown CH \end{smallmatrix} C_6H_3R$ , b)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CR \\ \diagdown CH \end{smallmatrix} C_6H_4$

Benz-Alkylderivate ms- od.  $\gamma$ -Alkylderivate.

a) Die Benz-Monoalkylanthracene können in zwei Isomeren ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) existiren.

**Methylanthracen**  $C_6H_4(CH)_2C_6H_3 \cdot CH_3$ , Schmp. 190°, ist dem Anthracen sehr ähnlich und findet sich im Rohanthracen des Steinkohlentheers. Pyrogen bildet es sich aus Ditolylmethan und -aethan; ferner durch Kochen von Benzoylxylol  $C_6H_5CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ , durch Reduction mit Zinkstaub aus den Pflanzenstoffen *Chrysophansäure* und *Emodin*, welche hydroxylierte Methylanthrachinone (S. 424, 425) sind. Durch Oxydation mit Salpetersäure bildet das Methylanthracen: Methylanthrachinon, mit Chromsäuregemisch unter gleichzeitiger Verbrennung der Methylgruppe: Anthrachinoncarbonsäure (S. 425).

**Benz-Dimethylanthracene**  $C_{14}H_8(CH_3)_2$ , Schmp. 200° und 225°, werden aus Xylolchlorid und aus Toluol und  $CH_2Cl_2$  mit  $Al_2Cl_6$  nach den Bildungsweisen 2 und 3 (S. 417) erhalten. Auch aus den hochsiedenden Anilinölen ist ein Dimethylanthracen gewonnen worden.

b) Meso- oder  $\gamma$ -Alkylianthracene werden aus den alkylierten Hydranthranolen  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CR(OH) \\ \diagdown CH_2 \end{smallmatrix} C_6H_4$  (S. 421) durch  $H_2O$ -Abspaltung beim Kochen mit Alkohol, Salzsäure oder Pikrinsäure erhalten (A. 212, 100). Sie liefern durch Oxydation Alkyloxanthranole (S. 421):  $\gamma$ -Aethyl-, Isobutyl-, Amylianthracen schmelzen bei 60°, 57°, 59°.

$\gamma$ -Phenylanthracen  $C_{14}H_9 \cdot C_6H_5$ , Schmp. 152°, entsteht durch Reduction von Phenylanthranol (S. 421).

$\gamma$ -Dimethylanthracen  $C_6H_4(C \cdot CH_3)_2C_6H_4$ , Schmp. 179°, entsteht aus seinem Dihydrür, dem Condensationsproduct von Aethylidenchlorid und Benzol durch  $Al_2Cl_6$  (S. 421) (vgl. B. 21, 1176).

**Substituirte Anthracene:** Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Anthracen in  $CS_2$ -Lösung werden zuerst die mittleren CH Gruppen substituiert unter Bildung von  $\gamma$ -Mono- und Dihalogenanthracenen;  $\gamma$ -Dibromanthracen entsteht auch aus Anthracenhydrür (S. 421) mit Brom.

Beim Eintragen von Anthracen in starke,  $NO_2$  freie Salpetersäure bildet sich ms-Dinitroanthracen  $C_6H_4(C \cdot NO_2)_2C_6H_4$ , das, vorsichtig erhitzt, unzersetzt sublimirt, bei schnellem Erhitzen jedoch sich glatt in NO und Anthrachinon zersetzt:  $C_6H_4(C \cdot NO_2)_2C_6H_4 \longrightarrow 2NO + C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ . Durch rauchende Salpetersäure und Alkohol wird Anthracen in Anthracen-



**aethylnitrat**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ \text{CH}(\text{NO}_2) \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$  verwandelt, das ebenfalls leicht in Anthrachinon übergeht, durch alkoholisches Kali aber *Pseudonitrosoanthron*.  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{C}(\text{NO}) \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$  bildet (B. **24**, R. 652, 947).

$\beta$ -Amidoanthracen, *Anthramin*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$ , Schmp.  $237^\circ$  und meso- oder  $\gamma$ -Amidoanthracen, Zers. bei  $115^\circ$ , bilden sich aus  $\beta$ -Anthrol und aus Anthranol (s. u.) beim Erhitzen mit Ammoniak. meso-Diamidoanthracen  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C.NH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $146^\circ$ , entsteht durch Reduction des ms-Dinitroanthracens.

Anthracensulfosäuren bilden sich aus Anthracen mit Schwefelsäure und durch Reduction von Anthrachinonsulfosäuren (S. 422). Durch vorsichtige Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure liefert Anthracen: Anthracenmonosulfosäure  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$ , Chlorid, Schmp.  $122^\circ$  (B. **28**, 2258); durch conc. Schwefelsäure entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthracendisulfosäuren, die durch Schmelzen mit Kali Dioxyanthracene bilden.

Oxyanthracene: 1)  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ , 2)  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COH} \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$   
 $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrol Anthranol.

1)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Monoxyanthracen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrol zeigen ein den Phenolen oder Naphtolen ähnliches Verhalten.  $\beta$ -Anthrol, aus  $\beta$ -Anthracensulfosäure und aus  $\beta$ -Oxyanthrachinon erhalten, bildet mit salpetriger Säure:  $\alpha$ -Nitroso- $\beta$ -anthrol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})(\text{NO})$ , das durch Reduction  $\alpha$ -Amido- $\beta$ -anthrol liefert; letzteres wird durch Oxydation in das mit Anthrachinon isomere  $\beta$ -Anthrachinon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}-\text{C}-\text{CO}-\text{CO} \\ \text{CH}-\text{C}-\text{CH}=\text{CH} \end{smallmatrix} (?)$ , Schmp.  $180^\circ$  unt. Z., übergeführt, das dem  $\beta$ -Naphtochinon entspricht (B. **27**, 1438). Die Anthrole können erst nach Acetylierung der OH-Gruppe durch  $\text{CrO}_3$  zu Oxyanthrachinonen oxydirt werden (vgl. Oxydation der Phenole S. 130).

Benz-Dioxyanthracene: 2 Isomere von der Formel  $\text{OH.C}_6\text{H}_3:(\text{CH})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ , das Chrysazol und Rufol entstehen aus der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthracendisulfosäure und geben durch Oxydation und Verseifung ihrer Acetylverbindungen die entsprechenden Dioxyanthrachinone: *Chrysazin* und *Anthrarufin* (S. 424).

2) ms-Oxyanthracen, *Anthranol*, Schmp.  $165^\circ$  n. Zers., entsteht synthetisch aus o-Benzylbenzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{smallmatrix}$  (S. 345) mit conc. Schwefelsäure bei  $90^\circ$  (B. **27**, 2789) und wird durch Reduction von Anthrachinon mit Zink und Essigsäure neben dem Dianthryl  $(\text{C}_{14}\text{H}_9)_2$  gewonnen (B. **20**, 1854). Es kann leicht zu Anthrachinon oxydirt werden; mit HCl-Hydroxylamin bildet es Anthrachinonoxim (vgl. B. **20**, 613). Weitere Derivate des Anthranols s. B. **21**, 1176; **28**, R. 772

ms-Phenylanthranol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3$ , Schmp.  $141^\circ$ — $144^\circ$ , entsteht aus Triphenylmethan-o-carbonsäure mit Schwefelsäure (vgl. S. 360); es liefert durch Oxydation Phenylloxanthranol, durch Reduction Phenylanthracen. Aus substituirten Triphenylmethancarbonsäuren wurden substituirte Phenylanthranole gewonnen. Ihrer Herkunft gemäss wurden die hydroxylierten Phenylanthranole, wie Dioxyphenylanthranol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}) \\ \text{C}(\text{OH}) \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ , als Phtalidine bezeichnet, da sie aus den Phtalinen, den Reductionsproducten der Phtaleine oder Diphenolphthalide (S. 362), entstehen. Durch Oxydation werden die Phtalidine in Phtalideine, hydroxylierte Phenylloxanthranole (S. 421) übergeführt.



ms-Dioxyanthracen, *Anthrahydrochinon*  $C_6H_4(C.OH)_2C_6H_4$  entsteht durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub und Kalilauge und oxydirt sich schon an der Luft wieder zu Anthrachinon.

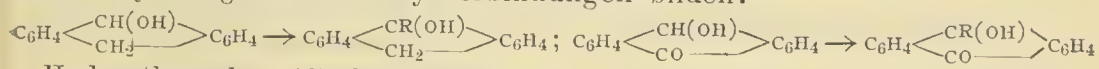
Anthracencarbonsäuren:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthracencarbonsäure  $C_6H_4(CH)_2C_6H_3.COOH$ , Schmp.  $260^0$  und  $280^0$ , entstehen aus ihren Nitrilen, die aus den Anthracensulfosäuren mit KCN gewonnen werden, die  $\beta$ -Säure auch durch Reduction der  $\beta$ -Anthrachinoncarbonsäure (S. 425). ms-Anthracencarbonsäure, Schmp.  $206^0$  u. Zers., entsteht aus ihrem Chlorid, das durch Erhitzen von Anthracen mit  $COCl_2$  auf  $200^0$  erhalten wird (B. 2, 678); sie giebt durch Oxydation Anthrachinon.

**Hydroanthracene.** Durch Reduction von Anthracen mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht Dihydroanthracen, das auch nach verschiedenen Methoden (S. 417) synthetisch gewonnen wird, durch Reduction mit HJ-Säure entstehen Anthracenhexa- und -perhydrür  $C_{14}H_{16}$  und  $C_{14}H_{24}$ , Schmp.  $63^0$  und  $88^0$ , Sdep.  $290^0$  und  $270^0$  (B. 21, 2510).

ms-Alkylderivate des Anthracendihydrürs bilden sich durch Reduction der Alkyloxanthranole (s. u.), ms-Dialkylderivate synthetisch aus Alkyldenchloriden, Benzol und  $Al_2Cl_6$ : ms-Dimethylantracendihydrür  $C_6H_4(CH.CH_3)_2C_6H_4$ , Schmp.  $181^0$ , giebt durch Oxydation Anthrachinon (A. 235, 305 u. f.), ähnlich wie as-Diphenylaethan Benzophenon liefert.

Zu den Abkömmlingen des Dihydroanthracens ist das Anthrachinon oder Diketodihydroanthracen zu rechnen; es gehören ferner dahin:

Hydranthranol und Oxanthranol, welche durch Reduction von Anthrachinon mit Zinkstaub erhalten werden, und durch Behandlung mit Alkali und Alkylhalogeniden: Alkylverbindungen bilden:

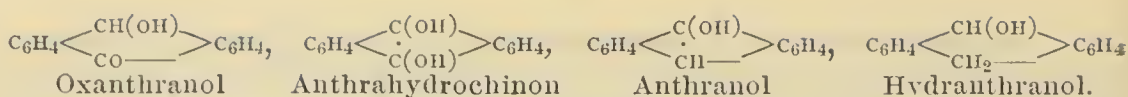


Hydranthranol    Alkylhydranthranole    Oxanthranol    Alkyloxanthranole.

Die Alkylhydranthranole spalten beim Kochen mit Salzsäure  $H_2O$  ab unter Bildung von  $\gamma$ -Alkylantracene, die auch aus den Oxanthranolen durch Reduction mit Zinkstaub entstehen, HJ-Säure reducirt zu Alkyldihydroanthracenen (B. 18, 2150; 24, R. 768; A. 212, 67). Phenyl-oxanthranol entsteht durch Oxydation von Phenylantranol (S. 420); ähnlich werden  $\gamma$ -Alkylantracene zu Alkyloxanthranolen oxydirt.

**Anthrachinon**, *Diphenylendiketon*  $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$ , Schmp.  $285^0$ , Sdep.  $382^0$ , bildet gelbe, sublimirende Nadeln. Ausser nach den synthetischen Methoden (S. 418) entsteht es sehr leicht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäuremischung (technische Darstellung A. Supp. 7, 285), ferner von Anthrahydrür, ms-Dichlor-, Dibrom- und Dinitroanthracen. Es ist im Unterschied zu dem isomeren Phenanthrenchinon (S. 411) sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu Anthrachinonoxim, das über  $200^0$  sublimirt. Unähnlich den wahren Chinonen wird es durch  $SO_2$  nicht reducirt.

Mit HJ-Säure auf  $150^0$  oder mit Zinkstaub und  $NH_3$  erlitzt bildet es wieder Anthracen; durch Anwendung verschiedener Reduktionsmittel werden eine Reihe von Zwischenstufen dieser Reaction erhalten:



Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf  $250^\circ$  wird Anthrachinon in 2 Mol. Benzoësäure gespalten, durch Erhitzen mit Natronkalk bildet es Benzol neben Diphenyl.

**Homologe Anthrachinone** werden theils synthetisch, theils durch geeignete Oxydation der Benz-Alkylanthracene gewonnen: **Methylantrachinon**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CH}_3$ , Schmp.  $177^\circ$ , aus Methylanthracen mit Salpetersäure, ist auch im rohen Anthrachinon enthalten.

**Substituirte Anthrachinone:** **Monobromanthrachinon**, Schmp.  $187^\circ$ , entsteht durch Oxydation von Tribromanthracen; **Tetrabromanthracen** liefert **Dibromanthrachinon**, das auch durch Bromiren von Anthrachinon entsteht, und mit Kalilauge erhitzt Alizarin bildet.

Ein **Nitroanthrachinon**, Schmp.  $230^\circ$ , wird durch Nitriren von Anthrachinon (B. 16, 363), **Dinitroanthrachinon**, Schmp.  $280^\circ$ , auch durch Erwärmen von Anthracen mit Salpetersäure gewonnen, es bildet wie Pikrinsäure mit vielen Kohlenwasserstoffen krystallinische Verbindungen (Reagenz von Fritsche).

Durch Erhitzen von Anthrachinon mit Schwefelsäure, sowie durch Oxydation von Anthracensulfosäuren entstehen verschiedene **Anthrachinonmono- und -disulfosäuren**, welche beim Verschmelzen mit Kali in Mono- und Polyoxyanthrachinone, zum Theil werthvolle Farbstoffe (s. n.), übergehen:

$\beta$ -Anthrachinonmonosulfosäure	—	$\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \text{Oxanthrachinon} \\ \longrightarrow \text{Alizarin (2OH)} \end{array} \right.$
$\alpha$ -Anthrachinondisulfosäure	—	$\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \text{Anthraflavinsäure (2OH)} \\ \longrightarrow \text{Flavopurpurin (3OH)} \end{array} \right.$
$\beta$ -Anthrachinondisulfosäure	—	$\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \text{Isoanthraflavinsäure (2OH)} \\ \longrightarrow \text{Anthrapurpurin (3OH)} \end{array} \right.$
$\gamma$ -Anthrachinondisulfosäure	—	$\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \text{Chrysazin (2OH)} \\ \longrightarrow \text{Oxychrysazin (3OH)} \end{array} \right.$
$\delta$ -Anthrachinondisulfosäure	—	$\left\{ \begin{array}{l} \longrightarrow \text{Anthrarufin (2OH)} \\ \longrightarrow \text{Oxyanthrarufin (3OH)} \end{array} \right.$

**Oxyanthrachinone.** Oxyanthrachinone entstehen 1) aus Brom- und Chloranthrachinonen oder Anthrachinonsulfosäuren durch Schmelzen mit Kali, wodurch zunächst die substituierenden Gruppen durch OH ersetzt werden; bei höherer Temperatur findet meist noch Oxydation unter weiterem Eintritt von Hydroxylgruppen statt: aus Anthrachinonmonosulfosäuren entstehen Mono- und Dioxyanthrachinon, ebenso beim Schmelzen der Oxyanthrachinone mit Kali (B. 11, 1613). 2) Synthetisch entstehen Oxyanthrachinone aus Phtalsäureanhydrid und Phenolen, sowie aus m-Oxybenzoësäuren (vgl. S. 418) beim Erhitzen mit Schwefelsäure.

Durch längeres Schmelzen mit Kali werden die Oxyanthrachinone, ähnlich wie Anthrachinon zu Benzoësäure, zu Oxybenzoësäuren gespalten, eine Reaction, die zu Constitutionsbestimmungen verwendet werden kann (B. 12, 1293; A. 280, 1).

Durch Erhitzen mit Zinkstaub werden die Oxyanthrachinone zu Anthracen reducirt; durch Erhitzen mit Zinnchlorür und Natronlange



können einzelne Hydroxyle reducirt werden (A. 183, 216). Beim Erhitzen mit Ammoniakwasser auf 150—200° werden einzelne OH Gruppen durch Amidgruppen ersetzt.

a. Monoxyanthrachinone  $C_{14}H_7O_2(OH)$ ,  $\alpha$ - oder Erythrooxyanthrachinon, Schmp. 190°,  $\beta$ - Schmp. 323°, entstehen nebeneinander aus Phenol und Phtalsäureanhydrid, die  $\beta$ -Verbindung auch aus  $\beta$ -Brom- oder Sulfoanthrachinon; durch Schmelzen mit Kali geben beide Isomeren: *Alizarin*.

b. Dioxyanthrachinone: Von den Di- und Polyoxyanthracenen sind diejenigen besonders ausgezeichnet, welche 2 Hydroxylgruppen in der 1,2-Stellung (S. 418) enthalten, indem sie sich mit Metalloxyden zu unlöslichen, sehr beständigen, auf der Faser haftenden *Lacken* vereinigen, deren Färbung je nach der Natur der Metalle verschieden ist; sie sind daher sehr werthvolle Beizenfarbstoffe (B. 21, 435, 1164) (vgl. das ähnliche Verhalten der Dioxybenzophenone S. 345, des *Naphtazarins* S. 402 u. a.; Theoretisches: B. 26, 1574). Der wichtigste dieser Farbstoffe ist das 1,2-Dioxyanthrachinon oder Alizarin.

Von den zehn möglichen isomeren Dioxyanthrachinonen sind neun bekannt.

**Alizarin**, 1,2-Dioxyanthrachinon  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ , Schmp. 290°, bei höherer Temperatur in orangerothern Nadeln sublimirend, ist der Hauptbestandtheil des Farbstoffs der Krappwurzel von *Rubia tinctorum*, in welcher es in Form eines Glycosids, der Ruberythrinsäure, identisch mit dem Morindin aus *Morinda citrifolia*, enthalten ist.

Die Ruberythrinsäure zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren und Alkalien, oder durch Einwirkung eines in der Krappwurzel enthaltenen Ferments in Alizarin und Glucose:

Ruberythrinsäure  $C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_6O_2(OH)_2$  Alizarin.

Durch derartige Zersetzungen aus Krappwurzel erhaltene Alizarinpräparate (Garancine u. s. w.), benützte man früher in der Färberei. Jetzt sind sie fast ganz durch das reine synthetische Alizarin verdrängt.

1868 gelang es Graebe und Liebermann, nachdem sie vorher die Bildung von Anthracen beim Glühen von natürlichem Alizarin mit Zinkstaub beobachtet hatten, aus Dibromanthrachinon mit Kalilauge künstliches Alizarin darzustellen. Aehnlich entsteht Alizarin aus Dichlor- und aus Monobromanthrachinon, aus beiden Oxyanthrachinonen, sowie aus Anthrachinonsulfosäure durch Schmelzen mit Kali.

Zur technischen Darstellung benützt man das aus gereinigtem (50 pct.) Anthracen gewonnene Antrachinon; dasselbe wird mittelst rauchender Schwefelsäure in Anthrachinonmonosulfosäure übergeführt, und diese durch mehrtägige Druckschmelze mit Natronhydrat bei 180—200° unter Zusatz von Kaliumchlorat, als Oxydationmittel, in Alizarinnatrium übergeführt,



welches mit Salzsäure zerlegt und in einer 10—20 pct. Paste in den Handel gebracht wird.

Ferner entsteht das Alizarin durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Brenzcatechin und Schwefelsäure neben dem isomeren Hystazarin (s. u.).

Das Alizarin löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser. In Alkalien löst es sich mit purpurrother Farbe; Kalk- und Barytwasser fällen aus diesen Lösungen die entsprechenden Salze als *blaue* Niederschläge; durch Alaun- und Zinnsalze werden die Lösungen *roth*, durch Eisenoxysalze *schwarzviolett* durch Chromsalze *violettbraun* gefällt (Krapplacke s. o.)

In der Baumwollfärberei und -druckerei benutzt man gewöhnlich den schön rothen Thonerdelack und den fast schwarzen Eisenlack; auf Wolle findet neben dem Thonerdelack der Chromlack Anwendung. Die mit Thonerde u. s. w. gebeizten Stoffe werden mit in Wasser suspendirtem Alizarin erhitzt, wobei sich Alizarinaluminiumat u. s. w. auf der Faser fixirt. Bei der *Türkischrothfärberei* werden die Gewebe mit Oel und Alaun gebeizt; die Thonerde verbindet sich dann sowohl mit der Oelsäure als mit dem Alizarin.

Durch längeres Schmelzen mit Kali wird Alizarin in Benzoësäure und Protocatechusäure zerlegt.

Alizarinamid  $C_{14}H_6O_2(OH)NH_2$ , Schmp.  $225^0$ , wird durch Erhitzen von Alizarin mit Ammoniakwasser auf  $200^0$  erhalten.

$\beta$ -Nitroalizarin, *Alizarinorange*  $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2[3]NO_2$ , orangefarbene Blättchen, Schmp.  $244^0$ , entsteht aus Alizarin durch Nitriren in eisessigsaurer Lösung oder durch Einwirkung von  $NO_2$ -Dämpfen. Wird technisch bereitet; Thonerdelack: *orange*. Durch Erhitzen mit Glycerin und Schwefelsäure (s. Skraup'sche Chinolinsynthese) entsteht das sog. *Alizarin, blau*, ein Derivat des Anthrachinolins (B. 18, 447). Das durch Reduction des  $\beta$ -Nitroalizarins entstehende *Amidoalizarin* bildet mit Essigsäureanhydrid eine *Anhydrobase*, enthält daher die  $NH_2$  Gruppe in o-Stellung zu einer OH Gruppe (B. 18, 1666). Das isomere  $\alpha$ -Nitroalizarin  $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2[4]NO_2$ , Schmp.  $195^0$ , entsteht durch Nitriren von Diacetylalizarin (vgl. B. 24, 1610).

Von den mit Alizarin isomeren Dioxyanthrachinonen enthalten noch drei die OH Gruppen in einem Benzolkern:

(1,3-)Purpuroxanthin aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin, (1,4-)Chinizarin, aus Hydrochinon, (2,3-)Hystazarin, aus Brenzcatechin (B. 28, 116); besser werden sie aus ihren Aethern gewonnen, die durch Condensation der entsprechenden Dioxybenzoläther mit Phtalsäureanhydrid und  $Al_2Cl_6$  entstehen.

Durch Erhitzen von m-Oxybenzoësäure entstehen folgende heteronuclearen Dioxyanthrachinone:

(1,5-)Anthracin, (1,7-)Metadioxyanthrachinon, (2,6-)Anthraflavinsäure. Die Isoanthraflavinsäure entsteht aus  $\beta$ -Anthrachinonsulfosäure. Ein weiteres Isomeres ist das Chrysazin, das aus seiner Tetranitroverbindung, der sog. Chrysaminsäure  $C_{14}H_2(NO_2)_4O_2(OH)_2$ , durch Reduction und Ersetzung der Amidgruppen erhalten wird. Die Chrysaminsäure wird durch Erwärmen von Aloë (S. 429) mit conc.  $H_2SO_4$  gewonnen. Ueber die Spectra der Dioxyanthrachinone s. B. 19, 2327.

**Homologe Dioxyanthrachinone:** **Dioxymethylantrachinon**  $C_{14}H_5(CH_3)O_2(OH_2)$  ist die Chrysophan- oder Rheinsäure, Schmp.  $178^{\circ}$  (A. 284, 193), die sich in den Senneblättern von *Cassia*arten und in der Rhabarberwurzel von *Rheum*arten findet. Ein Reductionsproduct der Chrysophansäure ist das Chrysarobin  $C_{30}H_{36}O_7$ , das im Goa- und Arrorobapulver enthalten ist; es oxydirt sich leicht an der Luft und im Organismus wieder zu Chrysophansäure und dient officinell als Vesicans (B. 21, 447). Durch Zinkstaub wird die Chrysophansäure zu Methylantracen reducirt. Isomer mit Chrysophansäure ist das sog. **Methylalizarin**, Schmp.  $251^{\circ}$ , das aus Methylantrachinonsulfosäure gewonnen wird und sich dem Alizarin sehr ähnlich verhält. **Dimethylanthrarin**  $(CH_3)(OH)C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)(OH)$  entsteht aus sym. Oxytoluylsäure mit Schwefelsäure (B. 22, 3273).

c. **Trioxyanthrachinone:** Sie bilden sich aus Anthrachinondisulfosäuren (S. 422), sowie aus Dioxyanthrachinonen durch schmelzendes Kali oder andere Oxydationsmittel.

**Purpurin**  $C_6H_4(CO)_2C_6H[1,2,4](OH)_3 + H_2O$ , Schmp.  $253^{\circ}$ , wasserfrei, sublimirbar, findet sich neben Alizarin in der Krappwurzel. Es entsteht aus Alizarin und Chinizarin beim Erhitzen mit  $MnO_2$  und Schwefelsäure auf  $150^{\circ}$ , ferner aus Tribromanthrachinon u. a. m. Purpurin löst sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Alkalien mit rein rother Farbe. Kalk- und Barytwasser fällen purpurrothe Niederschläge. Auf Thonerdebeize erzeugt es schönes Scharlachroth.

Durch Erhitzen von Purpurin mit wässrigem Ammoniak auf  $150^{\circ}$  entsteht **Purpurinamid**  $C_{14}H_5O_2(NH_2)(OH)_2$ .

Isomer mit Purpurin sind **Anthragallol** (1,2,3), ein Bestandtheil des *Alizarinbrauns*, **Anthra-** oder **Isopurpurin** (1,2,7) und **Flavopurpurin** (1,2,6), welche in der Färberei und Druckerei technische Verwendung finden, ferner das **Oxychrysazin** (1,2,5?). Ueber die Constitutionsbestimmung dieser Substanzen durch Spaltung der genetisch mit ihnen verknüpften Disulfosäuren s. A. 280, 1.

**Homologe Trioxyanthrachinone:** Das **Emodin** und ein mit ihm isomeres **Trioxymethylantrachinon**, Schmp.  $203^{\circ}$ , entstehen neben Rhamnose durch Spaltung von *Frangulin*, welches aus der Rinde des Faulbeerbaumes, *Rhamnus frangula* (S. 429), gewonnen wird, mit alkoholischer Salzsäure (B. 25, R. 371).

d. **Tetra- und Polyoxyanthrachinone.** Erhitzt man Oxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure, so treten neue Hydroxyle in diese Körper, indem Parawasserstoffe des nicht substituirtten Kerns ersetzt werden (J. pr. Ch. 43, 231; 44, 103). So entsteht aus Alizarin **Chializarin**, **Alizarinbordeaux**  $C_{14}H_4O_{2-1,2,5,8}(OH)_4$ . Zwei isomere Tetraoxyanthrachinone: **Anthrachryson** und **Ruflopin** entstehen aus sym. Dioxybenzoësäure (S. 221) und aus Opiansäure (S. 231) oder Protocatechusäure (S. 220) mit Schwefelsäure. Durch Erhitzen von Gallussäure mit Schwefelsäure (S. 223) entsteht **Rufgallussäure**, ein Hexaoxyanthrachinon  $C_{14}H_2O_{2-1,2,3,5,6,7}(OH)_6$ , das sich in Alkalien mit blauer Farbe löst, chromgebeizte Stoffe braun färbt, und im Verein mit Anthrapurpurin als **Alizarin-** oder **Anthracenbraun** in den Handel kommt. Ein isomeres Hexaoxyanthrachinon ist das **Anthracenblau**, aus Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure gewonnen.

**Anthrachinoncarbonsäuren:**  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrachinoncarbonsäure, Schmp.  $285^{\circ}$ , entstehen durch Oxydation der Anthracencarbonsäuren, die



$\beta$ -Säure auch aus Methylantracen mit Chromsäure. **Trioxyanthrachinon-carbonsäure**, *Purpurincarbonsäure*  $C_{14}H_4O_2(OH)_3CO_2H$  ist das sog. **Pseudopurpurin**, das sich in dem Rohpurpurin aus Krappwurzel findet, und beim Erhitzen in  $CO_2$  und Purpurin zerfällt. Ueber synthetische Purpurincarbonensäuren s. Ch. C. **94**, II, 784.

Zu den homologen Anthracenen kann man das **Naphtanthracen**  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CH \\ \diagdown CH \end{smallmatrix} C_{10}H_6$ , Schmp.  $141^0$ , isomer mit Chrysen (S. 413), rechnen, das aus seinem Chinon durch Erwärmen mit Zinkstaub und Ammoniak entsteht. **Naphtanthrachinon**  $C_6H_4(CO)_2C_{10}H_6$ , Schmp.  $168^0$ , wird aus Naphthoyl-o-benzoësäure  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup COOH \\ \diagdown CO.C_{10}H_7 \end{smallmatrix}$  in ähnlicher Weise gewonnen, wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure (B. **19**, 2209).

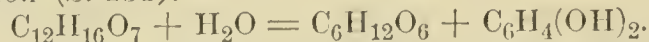
### Glycoside oder Glucoside und Pentoside.

Als Glycoside oder Glucoside bezeichnet man Pflanzenstoffe, die durch Einwirkung ungeformter Fermente, Enzyme (I, 564) oder durch Säuren und Alkalien in Zuckerarten, meist Traubenzucker oder Glucose, und andere Verbindungen gespalten werden. Einige liefern bei der Spaltung Isodulcit oder Rhamnose, eine Pentose. Sie werden als Pentoside (s. u.) zusammengestellt. Bei manchen Glycosiden ist die Natur des Zuckers noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt. Die Glycoside und Pentoside sind daher als ätherartige Verbindungen der Zuckerarten aufzufassen. Viele von ihnen waren bei der Beschreibung ihrer Spaltungsproducte zu erwähnen, manche wurden synthetisch dargestellt.

Die einfachsten Glucoside lehrte E. Fischer durch Einwirkung von Salzsäure auf alkoholische Zuckerlösungen bereiten; sie sind früher (I, 528) erwähnt worden.

1. **Myronsäure**  $C_{10}H_{19}NS_2O_{10}$  findet sich im schwarzen Senfsamen als Kaliumsalz, welches aus Wasser in glänzenden Nadeln krystallisirt. Beim Kochen mit Barytwasser oder durch Einwirkung des in den Samen enthaltenen Fermentes Myrosin wird es in Glucose, *Allylsenfö* (I, 417) und primäres Kaliumsulfat gespalten.

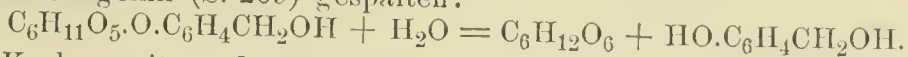
2. **Arbutin**  $C_{12}H_{16}O_7$  und **Methylarbutin**  $C_{13}H_{18}O_7$  finden sich in den Blättern der Bärentraube (*Arbutus uva ursi*); ersteres krystallisirt mit  $\frac{1}{2}$ —1 Mol., letzteres mit einem Mol. Krystallwasser. Wasserfrei schmilzt Arbutin bei  $187^0$  (B. **16**, 800), Methylarbutin bei  $176^0$ . Durch Einwirkung von Kali und Jodmethyl geht Arbutin in Methylarbutin über. Durch Spaltung entstehen aus ihnen neben Glucose: Hydrochinon (S. 150) und Methylhydrochinon (S. 151):



3. **Salicin**, *Saligeninglucose*  $C_6H_{11}O_5.O.C_6H_4.CH_2OH$ , Schmp.  $188^0$ , findet sich in den Rinden und Blättern von Weiden, wie *Salix helix*, und einigen Pappelarten. Es bildet kleine, glänzende, bitterschmeckende Krystalle, die sich leicht in heissem Wasser und Alkohol lösen. Durch Oxidation geht es in *Helicin* über, folglich ist das Saligenin mit der Glycose in dem Salicin durch Vermittlung des Phenolsauerstoffatoms gebunden.



Durch die Enzyme *Ptyalin* und *Emulsin* (I, 564) wird das Salicin in Glucose und Saligenin (S. 209) gespalten:



Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es ebenso gespalten, aber das Saligenin wird dabei zu Saliretin verharzt.

**Populin**, *Benzoylsalicin*  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$  findet sich in der Rinden und den Blättern der Zitterpappel *Populus tremula*. Es bildet sich aus Salicin durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid.

**Helicin**, *Salicylaldehydglucose*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$  entsteht aus Salicin durch Oxydation mit Salpetersäure und geht durch Reduction in Salicin über. Künstlich wurde es aus Acetochlorhydrose (I, 528) mit Salicylaldehyd (S. 210) erhalten. Es wird wie Salicin durch Fermente oder verdünnte Säuren gespalten.

**Glucosecumaraldehyd**  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CHO}$  und **Methylgluco-o-cumarketon** entstehen durch Condensation von Helicin mit Aldehyd und Aceton (B. 24, 3180).

**4. Amygdalin**, *Mandelsäurenitrildiglucose*  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11} + 3\text{H}_2\text{O}$ :  
 $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN} \\ | \\ \text{O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10} \end{array}$  findet sich in den bitteren Mandeln, in den Fruchtkernen

der Pomaceen und Amygdaleen, also der Kirschen, Pfirsiche, Aprikosen u. s. w., sowie in den Kirschlorbeerblättern. Es bildet weisse glänzende Blättchen, die sich leicht in Wasser und in heissem Alkohol lösen.

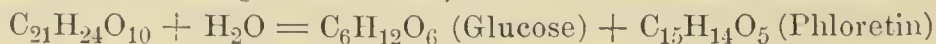
Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder beim Stehen mit Wasser und *Emulsin* (I, 564), einem in den bitteren Mandeln enthaltenen Enzym, wird das Amygdalin in Glucose, *Bittermandelöl* und *Blausäure* zerlegt (I, 224; II, 173). Kocht man das Amygdalin mit Alkalien, so entsteht unter Ammoniakentwicklung: *Amygdalinsäure*  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_{13}$ , welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glucose und *Mandelsäure* (S. 245) zerfällt.

Durch Hefe wird aus dem Amygdalin nur ein Molekül Glucose abgespalten und es entsteht das *Mandelnitril-* oder *Amygdonitrilglycosid*

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CN} \quad \text{O} \\ | \quad \diagup \\ \text{OCH} \cdot [\text{CHOH}]_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$  Schmp. 147—149°, das durch Emulsin: Bittermandelöl, Blausäure und Glucose giebt (B. 28, 1508).

**5. Coniferin**  $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  findet sich im Cambialsaft der Coniferen, in den Spargelpflanzen und der Schwarzwurzel von *Scorzonera hispanica* (B. 25, 3221). Es verwittert an der Luft und schmilzt wasserfrei bei 185°. Mit Phenol und Salzsäure befeuchtet wird es dunkelblau gefärbt. Durch Kochen mit Säuren oder Einwirkung von Emulsin wird es in Glucose und *Coniferylalkohol*  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  (s. d.) gespalten. Durch Oxydation mit Chromsäure geht das Coniferin in *Glucovanillin*  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{OC}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{CHO}$ , Schmp. 192°, das Glycosid des Vanillins, über, das durch Säuren oder Emulsin in Glucose und Vanillin zerfällt (B. 18, 1595, 1657). **Syringin**, *Methoxylconiferin*  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_9 + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{OCH}_3)_2 \cdot \text{C}_3\text{H}_4 \cdot \text{OH}$  in der Rinde von *Syringa vulgaris* und *Ligustrum vulgare*, Schmp. 191°, zeigt ähnliche Umwandlungen, wie Coniferin.

6. **Phloridzin**  $C_{21}H_{24}O_{10}$ , Schmp.  $108^0$ , findet sich in der Wurzelrinde verschiedener Fruchtbäume, daher der Name von *φλοιός* Rinde und *ρίζα* Wurzel. Das Phloridzin ist mit den Pentosiden: *Naringin* und *Hesperidin* (S. 429) nahe verwandt. Es spaltet sich in Traubenzucker und Phloretin, den Phloroglucinester der p-Oxyhydratropasäure und dieses letztere in Phloroglucin (S. 153) und Phloretinsäure (S. 219):



7. **Aesculin**  $C_{15}H_{16} + \frac{1}{2}H_2O$  schmilzt wasserfrei gegen  $205^0$ , findet sich in der Rosskastanie, *Aesculus hypocastanum* und in der Wurzel des wilden Jasmins, *Gelsemium sempervirens*. Es wird durch Säuren oder Fermente in Glucose und Aesculetin oder 4,5-Dioxycumarin (S. 280) gespalten. Isomer mit Aesculin ist:

8. **Daphnin**  $C_{15}H_{16}O_9 + 2H_2O$ , Schmp.  $200^0$ , aus der Rinde von *Daphne alpina*. Es wird in Glucose und Daphnetin oder 3,5-Dioxycumarin (S. 280) gespalten.

9. **Fraxin**  $C_{16}H_{18}O_{10}$  findet sich in der Rinde der Esche, *Fraxinus excelsior* und wie Aesculin in der Rinde des Rosskastanie. Es spaltet sich in Glucose und Fraxetin, den Monomethyläther eines Trioxycumarins (B. 27, R. 130).

10. **Iridin**  $C_{24}H_{26}O_{13}$ , Schmp.  $208^0$ , findet sich in der Veilchenwurzel, *Iris florentina*, vor. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Traubenzucker und Irogenin  $C_{18}H_{16}O_8$  gespalten.

Das Irogenin ist wahrscheinlich ein Polyoxyketon. Es spaltet sich mit concentrirter Alkalilauge in Ameisensäure, eine aromatische Oxyssäure: Iridinsäure  $C_{10}H_{12}O_6$ , Schmp.  $118^0$ , und Iretol  $C_7H_8O_4$  oder Methoxyphloroglucin, Schmp.  $186^0$  (S. 154) (B. 26, 2010).

11. **Ruberythrinsäure**  $C_{26}H_{28}O_{14} = HO.C_{14}H_6O_2.O.C_{12}H_{14}O_3(OH)_7$ , Schmp.  $258-260^0$ , ist das Glucosid des Alizarins (S. 423); es findet sich in der Krappwurzel von *Rubia tinctorum* und zerfällt mit verdünnter Salzsäure in Alizarin und Glucose (B. 20, 2244). Auch das Purpurin ist in der Krappwurzel als Glucosid enthalten.

12. **Digitalin** (*Digitalinum verum*, Kiliani)  $C_{29}H_{46}O_{12}$ , ein amorphes Glucosid, ist der wirksame Bestandtheil der Digitalisglucoside, die sich in den Blättern von *Digitalis purpurea* und *lutea* finden. Es wird durch concentrirte Salzsäure gespalten in Digitaligenin  $C_{16}H_{22}O_2$ , Traubenzucker  $C_6H_{12}O_6$  und Digitalose  $C_7H_{14}O_5$ . Seine therapeutische Wirkung besteht darin, dass es „weniger häufige, aber ergiebigere Zusammenziehungen des Herzens“<sup>1)</sup> verursacht. Der Hauptbestandtheil der Digitalisglycoside ist das therapeutisch unwirksame, krystallisirte Digitonin  $C_{27}H_{44}O_{13}$ , das mit wässrig-alkoholischer Salzsäure in Digitogenin  $C_{15}H_{24}O_3$ , Glucose und Galactose gespalten wird. Der Abbau des Digitogenins hat zu einer Reihe von Säuren geführt, deren Constitution noch nicht bekannt ist (B. 27, R. 881).

13. **Saponin**  $C_{32}H_{54}O_{18}$ , aus der Seifenwurzel von *Saponaria officinalis*, bildet ein weisses amorphes Pulver, das zum Niessen reizt und in wässriger Lösung stark schäumt. Durch Spaltung entstehen aus ihm Glucose und Sapogenin  $C_{11}H_{22}O_2$ .

14. **Convolvulin**  $C_{31}H_{50}O_{16}$ , aus der Jalapawurzel, von *Convolvulus purga*, bildet eine gummiartige Masse, die stark purgirend wirkt. Als

1) Binz, Grundzüge der Arzneimittellehre, S. 52.



Spaltungsproducte treten neben einem Zucker d-Methylaethylessigsäure und eine Oxy-pentadecylsäure  $C_2H_5CH(CH_3).CH(OH).C_9H_{18}.CO_2H$ , Schmp.  $50^0$ , auf. Die letztere giebt bei der Oxydation mit Salpetersäure: Methylaethylessigsäure und eine mit der Sebacinsäure (I, 446) isomere, bei  $116^0$  schmelzende Säure  $C_{10}H_{18}O_4$  (B. 27, R. 885).

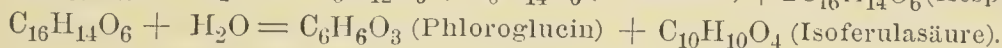
15. **Jalapin, Scammonin**  $C_{34}H_{56}O_{16}$ , aus *Convolvulus orizabensis* und aus Scammoniumharz, giebt bei der Destillation: Essigsäure, Tiglinsäure und Palmitinsäure (B. 26, R. 591; 27, R. 736).

**Pentoside, Rhamnoside.** Die nachfolgenden Pentoside sind als ätherartige Verbindungen der Rhamnose  $C_6H_{14}O_6 = C_6H_{12}O_5 + H_2O$  (I, 515) oder des Isodulcits aufzufassen:

1. **Naringin**  $C_{21}H_{26}O_{11} + 4H_2O$ , schmilzt wasserfrei bei  $170^0$ , es findet sich besonders in den Blüthen und auch in anderen Theilen des auf Java vorkommenden Baumes *Citrus decumana*. Der Name des Pentosides ist von Naringi abgeleitet, das im Sanskrit Orange bedeutet. Durch verdünnte Säuren wird es in Rhamnose und das bei  $230^0$  schmelzende Naringenin, den Phloroglucinäther der p-Oxyzimmtsäure gespalten, der mit conc. Kalilauge in Phloroglucin (S. 153) und p-Cumarsäure (S. 278) zerfällt (B. 20, 296).



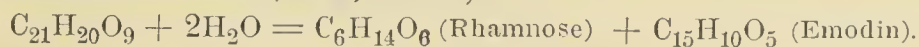
2. **Hesperidin**  $C_{22}H_{26}O_{12}$  (?) oder  $C_{50}H_{60}O_{27}$  (?), Schmp.  $251^0$ , ist in unreifen Orangen, Citronen u. a. enthalten. Es zerfällt beim Erhitzen in Glucose, Rhamnose und das bei  $226^0$  schmelzende Hesperetin. Durch Kalilauge wird das Hesperetin in Phloroglucin und Isoferulasäure (S. 279) zerlegt (B. 14, 948):



3. **Quercitrin**  $C_{21}H_{22}O_{12}$  findet sich in der Rinde von *Quercus tinctoria* und dient unter dem Namen Quercitron als gelber Farbstoff. Es spaltet sich in Rhamnose und Quercetin (s. d.), einen Phenylbenzopyronabkömmling (B. 26, R. 234; 28, 2303):



4. **Frangulin**  $C_{21}H_{20}O_9$ , Schmp.  $286^0$ , findet sich in der Faulbaumrinde von *Rhamnus frangula*. Bei der Verseifung mit alkoholischer Salzsäure treten Rhamnose, **Emodin** (S. 425) und ein dem Emodin isomeres Trioxymethylantrachinon auf (B. 25, R. 370):



### Bitterstoffe.

Unter dem Namen Bitterstoffe fasste man verschiedene indifferente, bitter schmeckende Pflanzenstoffe zusammen, von denen viele schon ihre Stellung im System der organischen Chemie gefunden haben. Zu den nicht oder nicht völlig erforschten gehören:

**Aloin**  $C_{17}H_{18}O_7$  oder  $C_{17}H_{16}O_7$  (?) (B. 23, R. 207) findet sich in der Aloë, dem eingetrockneten Saft verschiedener Aloëarten, bildet feine Nadeln, schmeckt sehr bitter und wirkt stark purgirend. Beim Erwärmen mit Salpetersäure entstehen aus ihm Aloëtinsäure (*Tetranitroanthrachinon*)



$C_{14}H_4(NO_2)_4O_2$  und Chrysaminsäure (S 424), *Dioxytetranitroanthrachinon*  $C_{14}H_2(NO_2)_4(OH)_2$ . Beim Erhitzen von Aloin und Zinkstaub tritt Anthracen auf (B. 1, 105). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Alorcinsäure  $C_9H_{10}O_3 + H_2O$ , welche weiter in Orcin und Essigsäure gespalten wird.

**Cantharidin**  $C_{10}H_{12}O_4$ , Schmp.  $218^0$ , sublimirt leicht, ist in den spanischen Fliegen und andern Insecten vorhanden. Es schmeckt sehr bitter und zieht auf der Haut Blasen. Beim Erhitzen mit Alkalien löst es sich zu Salzen der Cantharinsäure  $C_{10}H_{14}O_5$ . Mit Phenylhydrazin verbindet es sich zu einem bei  $194^0$  schmelzenden Additionsproduct  $C_{16}H_{20}N_2OH$  und zu einem bei  $238^0$  schmelzenden Phenylhydrazon (B. 26, 140). Mit Jodwasserstoffsäure wird das Cantharidin in die isomere Cantharsäure  $C_{10}H_{12}O_4$  umgewandelt, die mit Kalk destillirt *Cantharen* oder *Dihydro-o-xylol* (S. 291) giebt.

**Pikrotoxin**  $C_{15}H_{16}O_6 + H_2O$ , Schmp.  $201^0$ , findet sich in den Kokkelskörnern von *Menispermum cocculus*. Es schmeckt äusserst bitter und ist sehr giftig. Mit Jodwasserstoff erwärmt geht es in die bei  $134^0$  schmelzende Pikrotoxinsäure  $C_{15}H_{18}O_4$  über (B. 24, R. 912).

**Santonin**  $C_{15}H_{18}O_3$ , Schmp.  $170^0$ ,  $[\alpha]_D = -171,37^0$ , ist der wirksame Bestandtheil des Wurmsamens von *Artemisia santonica*. In Alkalien löst es sich unter Umwandlung in Salze der Santoninsäure  $C_{15}H_{20}O_4$ , welche bei  $120^0$  in Wasser und Santonin zerfällt. Durch Kochen der Santoninsäure mit Baryt entsteht die isomere, bei  $171^0$  schmelzende Santonsäure  $C_{15}H_{20}O_4$ . Das Santonin ist ein Lacton, es steht zur Santoninsäure und Santonsäure in ähnlicher Beziehung wie Cumarin zur Cumarinsäure und Cumarsäure. Andererseits enthält das Santonin eine Ketongruppe, sein Phenylhydrazon schmilzt bei  $220^0$ . Durch Reduction des Santonins mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht die bei  $179^0$  schmelzende, rechtsdrehende santonige Säure  $C_{15}H_{20}O_3$ ; die entsprechende linksdrehende Modification und die aus beiden entstehende  $[d+1]$ -santonige Säure sind ebenfalls bekannt. Die drei Säuren geben mit Kali geschmolzen Propionsäure, Dimethyl- $\beta$ -naphthol und Wasserstoff. Darnach erscheint das Santonin als ein Abkömmling eines *Hexahydro-dimethylnaphtalins* (B. 27, 530; 28, R. 392). Merkwürdig ist die Umwandlung des Santonins im Sonnenlicht in essigsaurere Lösung in *Photosantoninsäure*  $C_{15}H_{22}O_5$ , in alkoholischer Lösung in *Photosantoninsäureäthyläther* (B. 18, 2859).

### Natürliche Farbstoffe.

Die wichtigen natürlichen Farbstoffe: der *Indigo*, das *Alizarin* und seine Verwandten, die *Euxanthinsäure*, das *Gentisin* u. a. m. sind in das System der organischen Chemie eingereiht. Von den bisher noch nicht erforschten natürlichen Farbstoffen seien die folgenden erwähnt:

**Brasilin**  $C_{16}H_{14}O_5$  bildet den Farbstoff des Brasilien-, Fernambuk- oder Rothholzes von *Caesalpinia echinata*. Es krystallisirt mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  in weissen Nadeln, deren Lösung in Alkalien an der Luft Sauerstoff aufnimmt und sich lebhaft carminroth färbt. Säuren fällen aus der Lösung Brasileïn  $C_{16}H_{12}O_5 + H_2O$ , das auch durch Einwirkung von Jod auf Brasilin gebildet wird und durch Reduction wieder in Brasilin übergeht.

Durch Destillation entsteht aus Brasilin viel Resorcin. Das Brasilin bildet Mono-, Di-, Tri- und Tetraalkyläther (B. 27, 524; R. 304).

Hämatoxylin  $C_{16}H_{14}O_6 + 3H_2O$  findet sich im *Campeche-* oder *Blauholz*, dem Kernholz von *Haematoxylon campechianum*. Es bildet gelbliche Krystalle, schmeckt süß und löst sich in Alkalien mit violett-blauer Farbe. Durch Destillation oder Schmelzen mit Kali entstehen aus ihm Resorcin und Pyrogallussäure. Beim Stehen der ammoniakalischen Lösung von Hämatoxylin an der Luft entsteht Hämateinammoniak  $C_{16}H_{11}(NH_4)O_6$ , aus dem durch Essigsäure das freie Hämatein  $C_{16}H_{12}O_6$  (bei  $120^0$ ) als rothbrauner, nach dem Trocknen metallglänzender Körper abgeschieden wird (A. 216, 236). Er bildet Pentaäthyl- und Pentaacetyläther. Das Verhalten von Brasilin und Hämatoxylin scheint auf Beziehungen zwischen diesen Körpern und den Xanthon- und Fluoranderivaten hinzudeuten (B. 22, R. 558; 27, R. 304).

Carthamin  $C_{14}H_{16}O_7$ , in den *Safflorblättern* von *Carthamus tinctorius* enthalten, wird aus der Lösung in Soda durch Essigsäure als dunkel-rothes, nach dem Trocknen metallglänzendes Pulver gefällt. Löst sich in Alkohol und Alkalien mit schön rother Farbe. Mit Kalihydrat geschmolzen bildet es Paraoxybenzoësäure (A- 136, 117).

Curcumin  $C_{14}H_{14}O_4$ , der Farbstoff der Curcumawurzel von *Curcuma longa* und *viridiflora*, krystallisirt in orangegelben Prismen, schmilzt bei  $177^0$  und löst sich in Alkalien zu braunrothen Salzen. Durch Oxydation von Diaethyleurcumin mit Chamäleon entsteht Aethylvanillinsäure (B. 17, R. 332).

Luteolin, Macurin s. S. 221.

Orseille, Lackmus s. S. 150.

Carminsäure  $C_{11}H_{12}O_7$  findet sich in der Cochenille, den getrockneten ungeflügelten Weibchen einer Schildlaus: *Coccus cacti coccinelliferi*, einem auf verschiedenen Cactusarten heimischen Insecte. In Wasser und Alkohol leicht lösliche purpurrothe Masse, die mit Alkalien rothe Salze bildet. Durch Kochen mit Salpetersäure bildet sie *Nitrococcussäure* (S. 218). Mit Brom liefert die Carminsäure zwei Bromüre, ein Tri- ( $\beta$ ) und ein Tetrabromür ( $\alpha$ ), die bei weiterem Abbau Methyltribromoxyphthalsäure  $HO[4]C_6[3,5]Br_2[6]CH_3[1,2](CO_2H)_2$  geben. Das  $\beta$ -Bromür ist wahrscheinlich ein  $\alpha$ -Naphtochinonabkömmling, die Carminsäure das Hydrat eines Methylendioxy- $\alpha$ -naphtochinons (S. 402) (B. 26, 2647; 27, 2979). Die Cochenille wird in der Wollfärberei zur Erzeugung scharlachrother Färbungen benutzt, eine Verwendung, die seit der Entdeckung der rothen Azofarbstoffe, wie *Biebricher Scharlach* und andere, sehr zurückgegangen ist.

Chlorophyll, *Blattgrün*, findet sich in allen grünen Pflanzentheilen, in den Corophyllkörnern, welche ausserdem Wachs und andere Substanzen enthalten. Die Zusammensetzung des Chlorophylls ist noch nicht ermittelt; ein Eisengehalt scheint wesentlich zu sein. Spaltung des Chlorophylls mit Alkalien und mit Säuren s. A. 284, 81.



### III. Heterocyclische Verbindungen.

Die im vorhergehenden Hauptabschnitt behandelten carbocyclischen Substanzen gehören der Klasse der isocyclischen Verbindungen an, welche Ringe aus Atomen eines und desselben Elementes enthalten. Zur Bildung derartiger Ringe scheinen nur wenige Elemente befähigt zu sein<sup>1)</sup>. Dagegen sind in grosser Anzahl und Mannigfaltigkeit Substanzen bekannt, denen aus Atomen verschiedener Elemente gebildete Ringskelette zu Grunde liegen. Man fasst diese Substanzen unter der Bezeichnung „heterocyclische Verbindungen“ zusammen. Es sind unter diesen Begriff der heterocyclischen Verbindungen jedenfalls auch eine Reihe rein anorganischer Körper zu rechnen<sup>2)</sup>, wir betrachten jedoch hier nur die „organisch-anorganischen“, d. h. diejenigen Ringsysteme, deren Glieder durch Kohlenstoff im Verein mit anderen Elementen gebildet werden; unter den letzteren sind die wichtigsten der Sauerstoff, der Schwefel und vor allem der Stickstoff; den Schwefel vermag in manchen Fällen das Selen zu vertreten, auch sind einige Substanzen bekannt, in denen Phosphor mit C-Atomen einen Ring gebildet hat<sup>3)</sup>. Vom Standpunkt der organischen Chemie betrachten wir als Grundelement dieser Ringe den Kohlenstoff und bezeichnen demgemäss die nicht durch C-Atome gebildeten Glieder als Heteroatome und unterscheiden mono-, di-, tri-, tetra- u. s. w. heteroatomige Ringe, je nachdem an deren Bildung ein, zwei, drei, vier oder mehr Heteroatome theilgenommen haben. Um die Zahl der Atome zum Ausdruck zu bringen, welche im Ganzen den Ring bilden, spricht man von *drei-, vier-, fünf-, sechs- und mehrgliedrigen Ringen*.

---

1) Neben dem Kohlenstoff hauptsächlich der Stickstoff; die allotropischen Modificationen mancher Elemente werden vielleicht durch Bildung isocyclischer Ringe hervorgerufen, so die des Sauerstoffs im Ozon O<sub>3</sub>, die des Schwefels mit dem Molekulargewicht S<sub>6</sub> u. a. m.

2) vgl. Bischoff: Handbuch der Stereochemie S. 641.

3) Schliesslich sind in den Salzen von Dicarbonsäuren, Sulfocarbon-säuren, Disulfosäuren, Glycolen u. a. m. mit zwei- und mehrwerthigen Metallen auch Ringe vorhanden, in denen Glieder durch Metallatome gebildet werden.



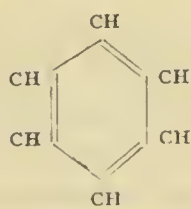
Viele heterocyclische Verbindungen sind bereits in den vorhergehenden Kapiteln abgehandelt worden, z. B. die *cyclischen Aether der Glycole und Thioglycole*, wie Aethylenoxyd, Diaethylen-dioxyd, Diaethylendisulfid, die *cyclischen Alkylenimide*, wie Tetramethylenimid oder Pyrrolidin, Diaethylendiimid oder Piperazin, die *cyclischen Ester von Oxy- und Amidosäuren*, wie Lactide, Lactone, Lactame, die *cyclischen Derivate zweibasischer Carbonsäuren*, wie Anhydride, Imide, Alkylenester, Alkylenamide u. a. m. (vgl. I, 588: Ringförmige Verbindungen). Diese Körper schlossen sich, wie schon aus ihren Benennungen hervorgeht, zwanglos an bekannte Körperklassen mit offenen Ketten an; sie können mit Leichtigkeit aus Substanzen mit offenen Ketten gewonnen und im Allgemeinen ebenso leicht in solche wieder zurückgeführt werden. Im Folgenden sind dagegen eine Reihe von heterocyclischen Verbindungen beschrieben, welche ein abweichendes Verhalten insofern zeigen, als die ihnen zu Grunde liegenden Ringe sich meist nicht mehr auf einfache Weise aufspalten lassen. Derartige Ringe sind vielmehr Kerne, an die sich Abkömmlinge anschliessen, die zu dem Grundkörper in ähnlichen Beziehungen stehen, wie die aromatischen Substanzen zum Benzol. Meist enthalten solche Ringe, wie das Benzol, mehrere ungesättigte Bindungen.

Man hat daher angenommen, dass in diesen Ringen wie beim Benzol eine besondere Bindungsweise, „potentielle Valenzen“ (vgl. S. 24 und B. 24, 1761) vorhanden sind, welche die Beständigkeit verursachen. Werden die potentiellen Valenzen durch Addition von Wasserstoff oder dergl. gelöst, so entstehen gesättigte Substanzen mit „alicyclischem Charakter“ (vgl. S. 2), die bezüglich ihrer Spaltbarkeit meist das gleich Verhalten, wie die im Anschluss an die Fettkörper behandelten heterocyclischen Substanzen zeigen. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den beiden geschilderten Arten von Ringen besteht indessen nicht. Unter den Lactonen und zweibasischen Säureanhydriden haben wir Verbindungen kennen gelernt, die der Aufspaltung durch  $H_2O$ -Aufnahme oder dergl. einen erheblichen Widerstand entgegensetzten (vgl. I, 486, 452, 373); auf der anderen Seite lassen sich manche Substanzen, in denen man potentielle Bindungen annimmt, durch gewisse Reagentien sehr leicht aufspalten, so das Pyrrol durch Hydroxylamin zu Succindialdoxim (I, 321), das Glyoxalin durch Benzoylchlorid und Natron zu Dibenzoyldiamidoäthylen u. a. m.

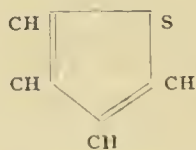
Am beständigsten sind, wie unter den Kohlenstoffringen, auch unter den heterocyclischen Ringen die fünf- und sechsgliedrigen, von denen sich weitaus die meisten und wichtigsten der in diesem Abschnitt zu behandelnden Verbindungen ableiten. Die Neigung zur Bildung der sechsgliedrigen Ringe spricht sich auch in den Vorgängen der *Polymerisation* aus: der Formaldehyd bildet durch Zusammentritt dreier Moleküle das sechsgliedrige Trioxymethylen, der Acetaldehyd den sechsgliedrigen Paraldehyd, die Cyanverbin-

dungen polymerisiren sich zu Derivaten eines sechsgliedrigen Ringes aus 3 C- und 3 N-Atomen u. s. f. (vgl. auch aromatische Polymerisation S. 26). Drei- und viergliedrige Ringe bilden sich meist nur schwierig und werden leicht gesprengt (S. 440). Ebenso sind die wenigen bekannten siebengliedrigen Ringe (B. 27, 2902; 28, R. 756) unbeständig; hervorzuheben sind als Substanzen, welche sieben-gliedrige Ringe enthalten, das Diphensäureanhydrid und das Diphenimid (S. 337). Vereinzelt sind auch Verbindungen bekannt geworden, in denen heterocyclische Ringe von 8 und mehr Gliedern anzunehmen sind, z. B. die cyclischen Alkylenester der Bernsteinsäurereihe (A. 280, 169), das Salicylid und seine Homologen (S. 217) u. a. m.

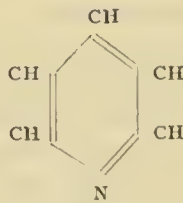
Eine Betrachtungsweise nach Art der A. v. Baeyer'schen Spannungstheorie (S. 3), ist durch die verschiedenartige Natur der jeweilig in den Ring eintretenden Heteroatome erschwert. Gewisse That-sachen können allerdings zu Vorstellungen über die räumlichen Beziehungen mancher Heteroatome führen. Das Thiophen, dessen Ring aus vier CH Gruppen und einem S-Atom besteht, gleicht in hohem Maasse dem durch sechs CH Gruppen gebildeten Benzol, das Thiazol, das aus drei CH Gruppen, einem N- und einem S-Atom zusammengesetzt ist, gleicht ebenso dem Pyridin, welches fünf CH Gruppen und ein N-Atom enthält, es scheint demnach, dass ein Schwefelatom die zweiwerthige Gruppe  $\text{—CH=CH—}$  im Ring zu vertreten vermag:



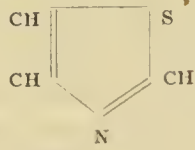
Benzol



Thiophen

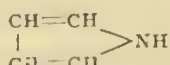


Pyridin

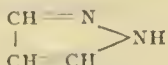


Thiazol.

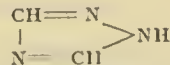
Ferner ist es eine fast durchgängige Regel, dass ein N-Atom eine Methingruppe im Ring ohne wesentliche Lockerung der Ringbindung ersetzt. Denkt man sich eine Methingruppe des Benzols durch N ersetzt, so kommt man zum Pyridin, welches jenem an Ringfestigkeit kaum nachsteht, lässt man die Methingruppe des Pyrrols nach einander durch 1, 2 und 3 N-Atome vertreten, so erhält man ebenfalls eine Reihe von Verbindungen ähnlicher Ringfestigkeit:



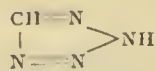
Pyrrol



Pyrazol



Pyrodiazol



Tetrazol.

Eine allgemeine Uebersicht über die zahlreichen heterocyclischen Ringsysteme kann man von zwei Gesichtspunkten aus gewinnen. Man gelangt zu *homologen Reihen*, indem man die Ringe mit gleichen Heteroatomen nach wachsender Zahl der C-Glieder zusammenstellt. Es ergeben sich so folgende Reihen von Ringen:

## a) Mit einem O-Glied:

$\begin{array}{c} :C-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-\ddot{C}-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$
$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ Aethylenoxyd	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ Trimethylenoxyd	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ Tetramethylenoxyd	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ Pentamethylenoxyd
—	—	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ Butyrolacton	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2-CH_2-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ Valerolacton
—	—	$\begin{array}{c} OC-CH_2-CH_2-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ Bernsteinsäureanhydrid	$\begin{array}{c} OC-CH_2-CH_2-CH_2-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ Glutarsäureanhydrid
—	—	$\begin{array}{c} HC=CH-CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ Furfuran	$\begin{array}{c} HC=CH-CO-CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \end{array}$ Pyrone

## b) Mit einem S-Glied:

$\begin{array}{c} :C-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-\ddot{C}-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$
$\begin{array}{c} H_2C-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$ [Aethylen-sulfid]	$\begin{array}{c} H_2C-CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$ [Trimethylen-sulfid]	$\begin{array}{c} COOH.CH-CH_2-CH_2-CH.COOH \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$ Tetrahydrothiophen-dicarbonsäure	—
—	—	$\begin{array}{c} CO-CH_2-CH_2-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$ Sulfosuccinyl	—
—	—	$\begin{array}{c} CH=CH-CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$ Thiophen	$\begin{array}{c} CH=CH-CH_2-C(CH_3)=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ S \end{array}$ Methylpenthiophen

## c) Mit einem N-Glied:

$\begin{array}{c} :C-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{array}$	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{array}$	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{array}$	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-\ddot{C}-C: \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{array}$
$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ [Aethylenimid]	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ Trimethylenimid	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2-CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ Tetramethylenimid, Pyrrolidin	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ Pentamethylenimid, Piperidin
—	—	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ Butyrolactam	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ Valerolactam
$\begin{array}{c} OC-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ Oxalimid	—	$\begin{array}{c} OC-CH_2-CH_2-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ Succinimid	$\begin{array}{c} OC-CH_2-CH_2-CH_2-CO \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ Glutarimid
—	—	$\begin{array}{c} CH=CH-CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \end{array}$ Pyrrol	$\begin{array}{c} CH=CH-CH=CH-CH=CH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{array}$ Pyridin



Bei den Ringen mit 2 Heteroatomen tritt schon eine Complication ein durch Isomerieen, welche durch die verschiedene Stellung der Heteroatome zu einander verursacht werden, z. B.<sup>1)</sup>:

Ringe mit 2 N-Gliedern:

$\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{N} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{N} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{N} \end{array}$
Hydraziverbindgn. Diazomethan	Hydraziaethan	Pyrazolgruppe	Pyridazingruppe
—	$\begin{array}{c} \text{N}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{N}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{N} \end{array}$
—	Aethylidenharnst., Dicyanverbdgn.	Glyoxalgruppe, cycl. Harnstoffe	Pyrimidingruppe cycl. Harnstoffe.
—	—	—	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{N}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{N}-\text{C} \end{array}$ Pyrazingruppe, Diaethylendiimid

Ringe mit einem O- und einem N-Glied:

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{N} \end{array}$
$\beta$ -Benzaldoximäther	Betaïne	Isoxazolgruppe	Orthoxazingruppe
—	—	$\begin{array}{c} \text{O}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{C}-\text{N} \end{array}$
—	—	Oxazolgruppe	Metoxazingruppe Pentoxazoline
—	—	—	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{C} \\   \quad   \\ \text{C}-\text{N}-\text{C} \end{array}$ Paroxazingruppe

In den Reihen der Ringe mit drei und mehr Heteroatomen fallen naturgemäss die 3- und 4-gliedrigen Systeme aus, auch tritt die Verzweigung der Reihen durch Stellungsisomerieen der Heteroatome in noch höherem Maasse hervor, so dass die Beziehungen der Homologie häufig verdunkelt sind. Auch bei den monoheteroatomigen Ringen tritt übrigens die Homologie meist nur bei den gesättigten (alicyclischen) Ringsystemen hervor, während die wichtigeren ungesättigten Systeme mit mehr aromatischem Charakter (s. o.) zum Theil sehr verschiedenes Verhalten zeigen; z. B. kommt in der homologen Reihe mit einem N-Glied die Gruppe des fünf-gliedrigen Pyrrols neben die des sechsgliedrigen Pyridins zu stehen.

<sup>1)</sup> Der Raumersparniss wegen sind im Folgenden die einzelnen Ringtypen nur schematisch angedeutet, die nach Bildung des Ringes an den verschiedenen Atomen frei bleibende Valenzen durch Punkte bezeichnet und die unter die verschiedenen Rubriken fallenden hauptsächlichsten Körper oder Körperklassen namentlich dazugesetzt.

obgleich die Vertreter dieser beiden Gruppen grosse Verschiedenheiten in ihrem Verhalten zeigen.

Zweckmässiger erweist sich daher eine Gruppierung der Ringsysteme nach der Zahl ihrer Ringglieder, wodurch sich im Allgemeinen nur Systeme annähernd gleicher Ringfestigkeit, die daher meist auch ähnliche Derivate bilden, neben einander reihen. Demnach schliessen sich an die Gruppen der Ringe mit 3 solche mit 4, mit 5, mit 6 u. s. w. Gliedern an. Jede dieser Gruppen zerfällt in Unterabtheilungen nach der Zahl der Heteroatome, so dass z. B. in der Gruppe der fünfgliedrigen heterocyclischen Ringe zunächst die monoheteroatomigen, darauf die di-, tri- und tetraheteroatomigen Systeme abgehandelt werden. Man könnte dies als Gruppierung nach *isologen Reihen* bezeichnen:

### Dreigliedrige heterocyclische Substanzen:

$\begin{array}{c} \text{:C—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ <p>Aethylenoxyd</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$ <p>[Aethylensulfid]</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ <p>[Aethylenimid], Oxalimid</p>
$\begin{array}{c} \text{:C—N.} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ <p><math>\beta</math>-Benzaldoxim- äther</p>	—	$\begin{array}{c} \text{:C—N.} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ <p>Diazomethan, Hydraziverbdgn,</p>

### Viergliedrige heterocyclische Substanzen:

$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ <p>Trimethylenoxyd</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$ <p>—</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ <p>Trimethylenimid</p>
$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—N.} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ <p>Betaïn</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$ <p>Thetine</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—N.} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ <p>Dimethylazäaethan</p>
—	$\begin{array}{c} \text{:C—N̈—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$ <p>Alkyliden-<math>\psi</math>-thio- harnstoffe</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—N̈—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ <p>Alkylidenharnstoffe, Dicyanverbindgn. (?)</p>

### Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen:

$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—C̈—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ <p>Furfuran, <math>\gamma</math>-Lactone, Bern- steinsäureanhydrid</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—C̈—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$ <p>Thiophen, Sulfosuccinyl</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—C̈—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Se} \end{array}$ <p>Selenophen</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—C̈—C:} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ <p>Pyrrrol, <math>\gamma</math>-Lactame, Succin- imid</p>
$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—C̈—N.} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ <p>Isoxazolgruppe</p>	$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—C̈—N.} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$ <p>Isobenzothiazol</p>	—	$\begin{array}{c} \text{:C—C̈—C̈—N.} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array}$ <p>Pyrazolgruppe</p>

$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-O-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>cycl. Aether und Ester des Glyeols, Aldehyds, der Kohlensäure u. Oxalsäure</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-S-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Aethyliden-aethylendisulfid</p>	—	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}$ <p>Glyoxalgruppe, cycl. Harnstoffe</p>
$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>Oxazolgruppe</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Thiazolgruppe</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ Se \end{array}$ <p>Selenazolgruppe</p>	
$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-\dot{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>Diazooxyde</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-\dot{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Diazosulfide</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-\dot{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ Se \end{array}$ <p>Diazoselenide</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-\dot{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}$ <p>Osotriazolgruppe, Azimide</p>
$\begin{array}{c} :N-\ddot{C}-\ddot{C}-N: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>Furazangruppe</p>	$\begin{array}{c} :N-\ddot{C}-\ddot{C}-N: \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Piazthiole</p>	$\begin{array}{c} :N-\ddot{C}-\ddot{C}-N: \\ \diagup \quad \diagdown \\ Se \end{array}$ <p>Piaselenole</p>	
$\begin{array}{c} :C-\dot{N}-\ddot{C}-N: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>Azoxime</p>	$\begin{array}{c} :C-\dot{N}-\ddot{C}-N: \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Azosulfime</p>	—	$\begin{array}{c} :C-\dot{N}-\dot{N}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}$ <p>Triazolgruppe</p>
$\begin{array}{c} :C-\dot{N}-\dot{N}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>Oxybiazolgruppe</p>	$\begin{array}{c} :C-\dot{N}-\dot{N}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Thiobiazolgruppe</p>	—	
—	—	—	$\begin{array}{c} :C-\dot{N}-\dot{N}-N: \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}$ <p>Tetrazolgruppe.</p>

## Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen:

$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-\ddot{C}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>Pentamethylenoxyd, <math>\delta</math>-Lactone, Glutarsäureanhydrid, Pyrongruppe</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-\ddot{C}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Penthiophengruppe</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-\ddot{C}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}$ <p>Pentamethylenimid (Piperidin). <math>\delta</math>-Latame, Glutarimid Pyridingruppe</p>
$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-\ddot{C}-N: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>Carbonsreoximinanhydride</p>	—	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-\ddot{C}-N: \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}$ <p>Pyridazingruppe</p>
$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-O-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>cycl. Aether und Ester d. Trimethylenglyeols, Aldehyds, der Kohlensäure, Malonsäure u. s. w.</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-S-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Tetramethylen-disulfide</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-N-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}$ <p>Pyrimidingruppe</p>
$\begin{array}{c} \ddot{C}-\ddot{C}-\ddot{C}-\dot{N}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>Pentoxazolingruppe</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\ddot{C}-\dot{N}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Pentthiazolingruppe</p>	
$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-O-\ddot{C}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>Diaethylenoxyd, cycl. Anhydride v. <math>\alpha</math>-Oxysäuren</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-S-\ddot{C}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Diaethylendisulfid</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-\ddot{C}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{array}$ <p>Pyrazingruppe</p>
$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-\ddot{C}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$ <p>Paroxazingruppe</p>	$\begin{array}{c} :C-\ddot{C}-\dot{N}-\ddot{C}-C: \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \end{array}$ <p>Parathiazingruppe</p>	



$\begin{array}{c} \text{:C}-\ddot{\text{C}}-\text{s}-\ddot{\text{C}}-\text{C:} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>Thiodiglycolsäure- anhydrid</p>		
$\begin{array}{c} \text{:N}-\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-\text{N.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>Azoxazinderivate</p>	$\begin{array}{c} \text{:C}-\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-\dot{\text{N}}-\text{N.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ <p>Diazthinderivate</p>	$\begin{array}{c} \text{:N}-\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-\text{N.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ <p>Osotriazinderivate</p>
$\begin{array}{c} \text{:C}-\dot{\text{N}}-\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-\text{N.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>Benzenylamidoxim- essigsäureanhydrid</p>		$\begin{array}{c} \text{:C}-\dot{\text{N}}-\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-\text{N.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ <p>as-Triazingruppe</p>
$\begin{array}{c} \text{:C}-\text{O}-\ddot{\text{C}}-\text{O}-\text{C:} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>Polymere Aldehyde</p>	$\begin{array}{c} \text{:C}-\text{S}-\ddot{\text{C}}-\text{S}-\text{C:} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{array}$ <p>Trithioaldehyde</p>	$\begin{array}{c} \text{:C}-\dot{\text{N}}-\ddot{\text{C}}-\dot{\text{N}}-\text{C:} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ <p>Polym. Cyanverbdgn., Kyanidingruppe</p>
$\begin{array}{c} \text{O}-\dot{\text{N}}-\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-\text{N.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ <p>Glyoximhyperoxyde</p>		$\begin{array}{c} \text{:N}-\dot{\text{N}}-\ddot{\text{C}}-\ddot{\text{C}}-\text{N.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ <p>Osotetrazone, Phentetrazine</p>
		$\begin{array}{c} \text{:C}-\dot{\text{N}}-\dot{\text{N}}-\ddot{\text{C}}-\text{N.} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ <p>Tetrazingruppe</p>

Aehnlich wie vom Benzol das Fluoren, Naphtalin, Anthracen u. s. w., leiten sich auch von diesen heterocyclischen Ringen, soweit sie benachbarte C-Glieder besitzen, vielfach di- und polycyclische, *condensirte* Kerne ab, indem je zwei benachbarte C-Glieder noch an der Bildung von aromatischen Ringen, wie Benzol, Naphtalin, Phenanthren u. s. w. theilnehmen. Diese condensirten Kerne vereinigen im Allgemeinen die Eigenschaften des carbocyclischen mit denen des heterocyclischen Ringes in sich; falls ihnen nicht eigene Namen zuertheilt sind, wie der Indol-, Chinolingruppe u. a., werden sie durch Versetzung der Silben Benzo- oder Phen-, Naphto- u. s. f. vor den Namen des heterocyclischen Ringes bezeichnet.

Vielfach lassen sich Substanzen mit derartigen condensirten Kernen unter Spaltung des heterocyclischen Ringes in Orthosubstitutionsproducte des Kohlenstoffkerns überführen; in anderen Fällen erweist sich jedoch der heterocyclische Ring, besonders gegen Oxydationsmittel, beständiger, sodass man durch Permanganatlösung u. dergl. die condensirten Kerne unter Zerstörung des Kohlenstoffringes zu Orthodicarbonsäuren der heterocyclischen Ringe oxydiren kann. Aus dem Acridin erhält man auf diese Weise Chinolindicarbonsäure, aus dem Chinolin eine Pyridindicarbonsäure, aus dem Benzoglyoxalin Glyoxalindicarbonsäure, aus Benzotriazol Triazolidicarbonsäure, aus Phenazon Pyridazintetracarbonsäure u. a. m.

Sowohl die einfachen wie die condensirten heterocyclischen Verbindungen sind meist durch innere Condensation aus geeigneten fetten oder fettaromatischen Substanzen mit offener Kette gewonnen

worden. Häufig sind dabei die Zwischenproducte, welche direct zum Ringe führen, wegen der grossen Neigung zur Bildung des letzteren nicht festzuhalten. Zur Bildung condensirter heterocyclischer Kerne eignen sich besonders Orthosubstitutionsproducte des Benzols und Naphtalins (vgl. S. 22 u. 387), welche das Ausgangsmaterial für eine ungemein grosse Anzahl hierher gehöriger Substanzen geliefert haben <sup>1)</sup>.

Viele heterocyclische Substanzen finden sich auch in technischen und Naturproducten. Die grosse und wichtige Klasse der Pflanzenalkaloide gehört in die Gruppe des *Pyridins* und der *Hydropyridine*. *Pyridine* und *Pyrrole* finden sich im Steinkohlen- und Knochentheer, im Steinkohlentheer sind ferner *Thiophene* und das *Cumaron* enthalten, im Holztheer das *Furfurol* und andere Furfuranderivate. *Indole* und *cyclische Alhyleneimide* finden sich unter den Fäulnisproducten des Eiweisses. Derivate des Indols sind auch der wichtige Pflanzenfarbstoff *Indigo* und dessen Verwandte. Manche der synthetisch gewonnenen heterocyclischen Verbindungen werden wegen ihrer färbenden oder therapeutischen Eigenschaften von der Technik im Grossen dargestellt; so die Farbstoffe der *Paroxazin*-, *Parathiazin*- und *Paradiazinreihe*, wie das *Resorufin*, das *Methylenblau*, *Toluylenroth*, *Safranin* u. s. w., die Farbstoffe der *Thiazolgruppe*, ferner die wichtigen Fiebermittel *Antipyrin*, *Salipyrin*, *Tolypyrin*, welche in die *Pyrazolgruppe* gehören, das *Piperazin* oder Hexahydropyrazin u. a. m.

### 1. Dreigliedrige heterocyclische Substanzen.

Dreigliedrige heterocyclische Verbindungen zeigen im Allgemeinen in noch höherem Maasse, wie die carbocyclischen Substanzen der Trimethylenreihe (S. 3), „Ringspannung“, d. h. die Neigung, unter Ringspaltung Atome und Atomgruppen aufzunehmen. Sie bilden sich daher nur unter günstigen Verhältnissen, und viele Körper, denen man früher dreigliedrige heterocyclische Ringe zu Grunde legte, haben durch neuere Forschungen eine Verdoppelung ihrer Formeln erfahren oder sind als noch höhere Polymerisationsstufen erkannt worden; vgl. *Aethylenimid*, *Glycolid* u. a. m.

#### A. Monoheteroatomige dreigliedrige Ringe.

a) Mit einem O-Glied: Aethylenoxyd  $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \\ | \\ \text{H}_2\text{C} \end{smallmatrix} > \text{O}$ ; Darstellungsweise und Eigenschaften dieses Körpers wurden bereits bei den Fettkörpern ein Anschluss an das Glycol (I, 294) besprochen. Die Neigung des Aethylenoxyds

<sup>1)</sup> Vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte. 1893.

zur Ringspaltung ist eine grosse, sodass es aus den Lösungen von Metallsalzen die Hydroxyde fällt unter Bildung von Glycolacidylhydrinen. Aehnlich verhalten sich substituirte Aethylenoxyde, wie *Tetramethylaethylenoxyd* (I, 295), die *Glycidverbindungen* (I, 465; II, 251) u. a. m.

Condensirte Kerne, welche den Ring des Aethylenoxyds enthalten wie *Tetrahydronaphtylenoxyd*  $\text{C}_8\text{H}_8 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{O}$  (S. 409) und *Diketotetrahydronaphtylenoxyd* (S. 410), zeigen bezüglich ihrer Spaltbarkeit das gleiche Verhalten wie Aethylenoxyd.

b) Mit einem S-Glied: Das dem Aethylenoxyd entsprechende Aethylen-sulfid  $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{smallmatrix} \text{S}$  scheint nicht existenzfähig zu sein; man erhält statt seiner Polymere, wie  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_x$  und  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2$  Diaethylen-disulfid (I, 298), vgl. *Tolansulfid*  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \end{smallmatrix} \text{S}$  (S. 374).

c) Mit einem N-Glied: Ebenso wenig scheint das Aethylenimid  $\begin{smallmatrix} \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \end{smallmatrix} \text{NH}$  beständig zu sein; aus Aethylen-diaminchlorhydrat u. dergl. erhält man vielmehr den sechsgliedrigen Ring des Piperazins (I, 307). In dem *Oxalimid*  $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{NH}$  (I, 428), sowie den sog. Lactimiden, z. B. Benzoylamidozimtsäurelactimid  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}:\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \end{smallmatrix} \text{XCOC}_6\text{H}_5$  (S. 272) nimmt man dreigliedrige aus 2 C- und einem N-Atome zusammengesetzte Ringe an.

### B. Diheteroatomige dreigliedrige Ringe.

Aus C, N und O bestehende Ringe nimmt man in den Stickstoffäthern einiger Aldoxime an, wie im *n-Benzylbenzaldoxim*  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} \end{smallmatrix} \text{O}$  (S. 175), welches durch Säuren in Benzaldehyd und *n-Benzylhydroxylamin* zerlegt wird. Derselbe Ring findet sich in verschiedenen polycyclischen Substanzen, z. B. den Isatogenderivaten, wie *Isatogensäure*  $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C.COOH}$  (S. 281), in den Reductionsproducten acidylirter *o-Nitraniline* mit Schwefelammon, wie  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{CCH}_3$  (s. Benzimidazole) u. a. m.; vgl. auch Anthranil und Anthroxanaldehyde (S. 203, 244).

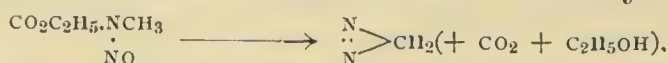
Hydrazi- und Azimethylengruppe: Besser bekannt sind Substanzen, welche Ringe aus 2 N- und einem C-Atom enthalten. Es gehören hierher die sog. Hydraziverbindungen, welche sich von dem hypothetischen Hydrazimethylen  $\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH}_2$  ableiten (Curtius, J. pr. Ch. 44, 169, 554). Hydraziverbindungen erhält man durch Einwirkung von Hydrazin auf *o*-Diketone und  $\alpha$ -Ketoncarbonsäureester (I. 321), wie Benzil, Diacetyl, Brenztraubenester: *Benzoylphenylhydrazimethylen*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.C(C}_6\text{H}_5) \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ , Schmp. 151° u. Zers., *Diphenylbihydrazimethylen*  $\begin{smallmatrix} \text{HN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \end{smallmatrix} \text{C(C}_6\text{H}_5).\text{C(C}_6\text{H}_5) \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ , Schmp. 147°. Carbonsäuren dieser Gruppe entstehen durch Reduction der Diazofettsäureester: *Hydrazieessigsäure*  $\begin{smallmatrix} \text{HN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \end{smallmatrix} \text{CH.COOH}$  (I, 360), *Hydrazipropionsäuremethyl-ester*  $\begin{smallmatrix} \text{HN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{HN} \end{smallmatrix} \text{C(CH}_3\text{)COOCH}_3$ , Schmp. 82°. Das Kaliumsalz eines Sulfohydrazieessig-



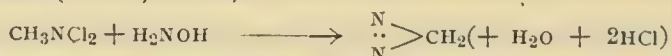
esters  $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{K} \end{smallmatrix} \text{O}_3 \text{SN} > \text{CH} \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$  wird durch Einwirkung von Kaliumsulfid auf Diazoessigester gewonnen (B. 28, 1848) (vgl. Darstellung von Phenylhydrazin S. 105).

Durch Oxydation werden die Hydraziverbindungen meist leicht in die um 2 H-Atome ärmeren Aziverbindungen übergeführt, beim Erhitzen entwickeln sie Stickstoff; über andere Umsetzungen s. l. c, l. c. Ein Triphenylhydrazimethylen ist das sog. **Benzhydrazoïn**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \end{smallmatrix} > \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (S. 174), welches aus Benzaldehyd und Hydrazobenzol entsteht.

Von dem **Azimethylen** oder **Diazomethan** leiten sich die Diazoverbindungen der Fettreihe ab. Diazomethan wird gewonnen aus Nitrosomethylurethan durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali:



Es bildet sich auch aus Methylchloramin  $\text{CH}_3\text{NCl}_2$  (vgl. I, 169) mit Hydroxylamin (B. 28, 1682):



Diazomethan ist ein gelb gefärbtes Gas, Sdep. gegen 0°; mit Jod setzt es sich quantitativ in  $\text{CH}_2\text{J}_2$  und Stickstoff um, mit Wasser giebt es Methylalkohol, mit Phenolen, Carbonsäuren und anderen hydroxylhaltigen Substanzen meist schon in der Kälte unter N-Entwicklung *Methyläther*, mit Natriumamalgam *Methylhydrazin*, mit Olefincarbonsäuren vereinigt es sich zu *Pyrazolincarbonsäuren* u. a. m. (v. Pechmann B. 28, 855, 1624), zeigt also analoges Verhalten, wie die Diazofettsäuren: **Diazoessigester** (I, 360), **Diazopropionsäureester** (I, 365), **Diazobernsteinsäureester**. Das Kaliumsalz einer **Diazomethandisulfosäure**  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{C}(\text{SO}_3\text{K})_2$  erhält man mittelst salpetriger Säure aus aminomethandisulfonsaurem Kalium  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{K})_2$ , einem Einwirkungsproduct von schwefliger Säure auf Cyankalium. Es zeigt ganz ähnliche Reactionen wie die anderen Diazomethanabkömmlinge; mit Kaliumsulfid vereinigt es sich zu hydrazimethylentrisulfosaurem Kalium (vgl. B. 28, 2377).

Diese Körper bilden den Uebergang zu dem isocyclischen Ringe des Diazoimids oder der Stickstoffwasserstoffsäure  $\text{N} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{NH}$ .

## 2. Viergliedrige heterocyclische Substanzen.

A. Monoheteroatomige viergliedrige Ringe: Dem Aethylenoxyd homolog ist das **Trimethylenoxyd**  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{O}$  (I, 295), von dessen Eigenschaften wenig bekannt ist. Es gehören hierher noch die inneren Anhydride einiger aromatischen  $\beta$ -Oxycarbonsäuren,  $\beta$ -Lactone, von der allgemeinen Formel  $\begin{smallmatrix} \text{C} & \text{CO} \\ \text{C} & \text{O} \end{smallmatrix}$  (S. 249).

Das dem Trimethylenoxyd entsprechende **Trimethylenimid**  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$  (I, 308) entsteht durch Erhitzen von Trimethyldiaminchlorhydrat neben  $\beta$ -Methylpyridin (s. d.)

B. Diheteroatomige viergliedrige Ringe:

1) Unter den Substanzen, welche Ringe mit 2 benachbarten Heteroatomen enthalten, sind die wichtigsten die cyclischen Salze, welche ein dem **Betaïn** (I, 304) analoge Structur zeigen und daher unter dem Namen

Betaïne zusammengefasst werden. Betaïne bilden alle diejenigen Carbonsäuren (vgl. auch Taurobetaïn I, 301), welche in  $\alpha$ -Stellung eine ammoniumhydroxydartige Gruppe enthalten: wie aus salzsaurem Trimethylglycocoll  $\text{ClN}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{COOH}$  das Betaïn  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{array}$ , bildet sich aus Pyridinchloressigsäure  $\text{ClN}(\text{C}_5\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$ : **Pyridinbetaïn**  $\begin{array}{c} (\text{C}_5\text{H}_5)\text{N}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{array}$  (s. d.), aus Triphenylphosphinchloressigsäure  $\text{ClP}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}_2\text{COOH}$ : **Triphenylphosphorbetaïn**  $\begin{array}{c} (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{array}$  (B. 27, 273), aus Methylaethylsulfidbromessigsäure  $\text{BrS}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOH}$  **Methylaethylthiobetaïn**, **Methylaethylthetin**  $\begin{array}{c} (\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{S}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}-\text{CO} \end{array}$  (I, 342).

Viergliedrige Ringe mit 2 benachbarten N-Atomen enthalten: **Dimethylaziaethan**  $\begin{array}{c} \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \\ | \\ \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{array}$  (I, 321), welches aus aequimolekularen Mengen Hydrazinhydrat und Diacetyl entsteht, ferner vielleicht die sog. Azulmverbindungen, wie das **Hydrazulmin** und die **Azulmsäure** (I, 480), welche durch Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Cyan gebildet werden.

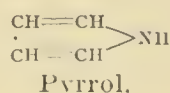
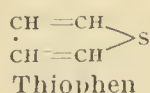
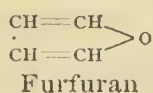
2) Ringe mit abwechselnden C- und Heteroatomen liegen in den cycl. Alkyliden-, Carbonyl- und Thiocarbonyl-harnstoffen, -thioharnstoffen und - $\psi$ -thioharnstoffen vor: **Methylenharnstoff**  $\text{CO} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$  und **Methylenthioharnstoff**  $\text{CS} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$  entstehen aus Harnstoff und Thioharnstoff mit Chlormethylalkohol (M. 12, 90), **Aethylidenharnstoff** und **-thioharnstoff** ebenso mit Acetaldehyd: **Methylendiphenyl- $\psi$ -thioharnstoff**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{CH}_2$  aus Diphenylthioharnstoff mit  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (S. 73), **Carbonylthiocarbanilid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$ , Schmp.  $87^\circ$ , aus Diphenylthioharnstoff und  $\text{COCl}_2$  sowie durch Entschwefelung von **Thiocarbonylthiocarbanilid**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{C} \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} \text{CS}$ , Schmp.  $79^\circ$ , dem Einwirkungsproduct von  $\text{CSCl}_2$  auf Diphenylharnstoff (B. 25, 1459).

### 3. Fünfgliedrige heterocyclische Substanzen.

#### A. Monoheteroatomige fünfgliedrige Ringe.

Furfuran, Thiophen, (Selenophen), Pyrrol<sup>1)</sup>.

Fünfgliedrige monoheteroatomige Ringe enthalten die Substanzen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe, welche der Gemeinsamkeit ihrer Bildungsweisen und ihres Verhaltens gemäss eine nahe verwandte Familie bilden. Die Stammsubstanzen dieser Gruppen enthalten nach der gewöhnlichen Auffassungsweise eine Kette von 4 CH Gruppen, welche durch O, S oder NH zum Ring geschlossen ist:



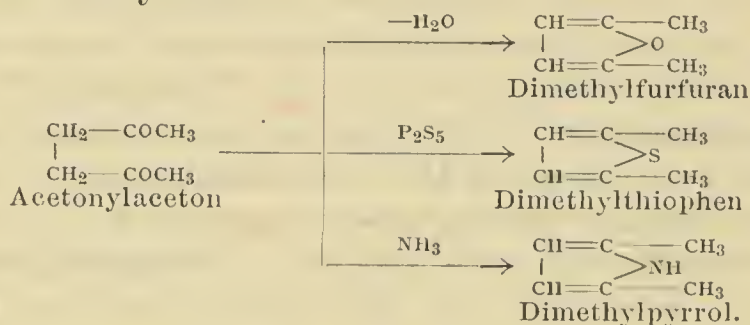
<sup>1)</sup> Vgl. C. Paal: Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolsynthesen. Habilitationsschrift, Würzburg 1890.



Die Grundkörper sowohl wie ihre zahlreichen Abkömmlinge zeigen grosse, die Thiophene namentlich überraschende Aehnlichkeit mit dem Benzol und dessen Derivaten, indem viele den Benzolkörpern, im Gegensatz zu den Fettsubstanzen, eigenthümliche Reactionen auch bei ihnen Geltung haben.

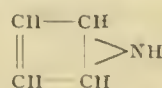
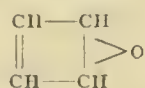
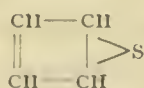
Bemerkenswerth ist die Bildung blauvioletter und violettrother Farbstoffe bei der Einwirkung von Isatin (S. 254) und Phenanthrenchinon (S. 411) mit Schwefelsäure auf Furfuran-, Pyrrol- oder Thiophenkörper.

Die gemeinsamen Bildungsweisen der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrol-derivate aus  $\gamma$ -Diketoverbindungen wurden im Anschluss an die letzteren (I, 295; II, 245, 378) bereits mehrfach erwähnt:  $\gamma$ -Diketone geben durch  $H_2O$ -Abspaltung Furfurane, durch Einwirkung von  $P_2S_5$  Thiophene, durch Einwirkung von Ammoniak oder primären Aminen Pyrrole:



Die  $\gamma$ -Diketone reagiren dabei wie  $\gamma$ -Diolefin-glycole, als deren cycl. Anhydride, Sulfide und Imide man die Furfurane, Thiophene und Pyrrole auffassen kann. Auch aus Schleimsäure und Isozuckersäure (I, 547) u. a. erhält man durch Destillation für sich, mit BaS, oder Destillation der  $NH_4$ -Salze: Furfurane, Thiophene, Pyrrole.

Diese Synthesen stehen im Einklang mit den oben für das Furfuran, Pyrrol und Thiophen entwickelten Formeln. Indessen haben Versuche über das Lichtbrechungsvermögen von Thiophen (B. 20, R. 193) das Vorhandensein von nur einer Doppelbindung in demselben wahrscheinlich gemacht. Aehnliches ergeben Versuche über die Verbrennungswärme des Thiophens (B. 18, 1832). Man hat daher für dieses und für das analoge Furfuran und Pyrrol folgende Formeln in Vorschlag gebracht:



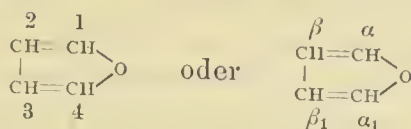
Manche Bildungsweisen von Pyrrolkörpern, sowie der leichte Uebergang aller 3 Substanzgruppen bei der Oxydation in Maleinsäurederivate (vgl. S. 447, 451, 457) lassen sich mit diesen Formeln gut vereinigen. Ueber

Formeln wie  $\begin{array}{c} C \diagdown \quad C \\ | \quad \quad | \\ C \diagup \quad C \end{array} S$  und  $\begin{array}{c} C \diagdown \quad C \\ | \quad \quad | \\ C \diagup \quad C \end{array} NH$  s. B. 24, 1347, 1758.

Zur Unterscheidung der möglichen Isomeren unter den Derivaten bezeichnet man die substituierbaren Wasserstoffatome der Methingruppen



im Furfuran, Thiophen und Pyrrol, ähnlich wie im Benzol, mit Zahlen oder Buchstaben:



Die Stellungen 1 und 4 sind gleichwerthig, ebenso die Stellen 2 und 3; erstere bezeichnet man auch als  $\alpha$ -, letztere als  $\beta$ -Stellungen. Die Monosubstitutionsproducte des Furfurans, Thiophens und Pyrrols treten demnach in je zwei isomeren Modificationen auf:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Derivate.

### 1. Furfurangruppe<sup>1)</sup>.

**Furfuran**, **Furan**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ , Sdep.  $32^\circ$ , wurde zuerst durch Destillation des Baryumsalzes der Brenzschleimsäure (S. 447) mit Natronkalk (Limpricht 1870) gewonnen:  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CO}_2\text{H} = \text{C}_4\text{H}_4\text{O} + \text{CO}_2)$  und ist im Vorlauf des Fichtenholztheeres enthalten. Es bildet eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch. Durch Natrium wird es nicht verändert und verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin. Mit Isatin und Phenanthrenchinon bildet es Farbstoffe (s. o.). Mit Salzsäure reagirt es sehr heftig unter Bildung einer braunen amorphen Substanz (ähnlich dem Pyrrolroth, S. 454). Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird von den Dämpfen grün gefärbt.

Bromirte Furfurane können aus den bromirten Brenzschleimsäuren oder durch directe Bromirung von Furfuran erhalten werden; mit überschüssigem Brom bilden sich Additionsproducte.

**Methylfurfuran**  $\text{C}_4\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{O}$ , Sdep.  $63^\circ$ , ist wahrscheinlich das sog. *Sylvan*, das im Fichtenholztheer vorkommt (B. 13, 879).  **$\alpha,\alpha$ -Dimethylfurfuran**  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , Sdep.  $94^\circ$ , entsteht bei der Destillation von Carbopyrotritar-säure (S. 448) durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, ferner aus Acetonylacetone durch wasserentziehende Mittel (S. 444). Mit verdünnter Salzsäure auf  $170^\circ$  erhitzt bildet es wieder Acetonylacetone.

**$\alpha,\alpha$ -Phenylmethylfurfuran**  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{O}$ , Schmp.  $42^\circ$ , Sdep.  $235^\circ$  bis  $240^\circ$ , entsteht aus Acetophenonacetone (B. 17, 915, 2759), es wird durch Natrium und Alkohol zu einer Tetrahydroverbindung reducirt. **Diphenylfurfuran**, Schmp.  $91^\circ$ , aus Diphenacyl (B. 23, R. 743; 26, 1447). **Triphenylfurfuran**, Schmp.  $93^\circ$ , aus Desylacetophenon (B. 21, 2933; 26, 61). **Tetraphenylfurfuran**, Lepiden (B. 22, 2880), Schmp.  $175^\circ$ , entsteht neben Benzil beim Erhitzen von Benzoin mit Salzsäure auf  $130^\circ$  (S. 378).

**Furfurostilben**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ , Schmp.  $101^\circ$ , das Stilben der Furfuranreihe entsteht durch Erhitzen von polymerem Thiofurfurol (B. 24, 3591).

**Furfuralkohol**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}(\text{CH}_2.\text{OH})$  ist ein Syrup, der durch Salzsäure grün gefärbt wird; er entsteht aus dem Aldehyd Furfurol durch Einwirkung von Natriumamalgam und Essigsäure, leichter durch Behandlung mit Natronlauge, wobei zugleich Furfurancarbonsäure gebildet wird:

<sup>1)</sup> Vgl. „Das Furfuran etc.“ von A. Bender 1889.

$2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CH}_2(\text{OH}) + \text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{COOH}$  (B. 19, 2154). **Furfurylmethyläther**  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}).\text{CH}_2.\text{O}.\text{CH}_3$ , Sdep. 134—136° (B. 26, R. 239).

**Furfurylamin**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CH}_2\text{NH}_2$ , Sdep. 146°, entsteht durch Reduction von Furfuronitril (S. 447) und von Furfuroldiazon (s. u.).

**$\alpha$ -Furfurol** oder **Furol**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CHO}$ , Sdep. 162°, spec. Gew. 1,163, der Aldehyd der Brenzschleimsäure entsteht durch Destillation von Kleie (*furfur*, Fownes 1849), Zucker (Döbereiner 1831), Holz, sowie der meisten anderen Kohlenhydrate und Glycoside mit verdünnter Schwefelsäure, und kann in kleinsten Mengen mittelst der Rothfärbung durch Anilin oder Xylidin nachgewiesen werden (B. 20, 541).

Quantitativ entsteht Furfurol bei der Destillation von Pentosen, wie Arabinose u. a., mit Salzsäure, worauf sich verschiedene Methoden der analytischen Bestimmung von Pentosen gründen (I, 514) (B. 28, R. 629).

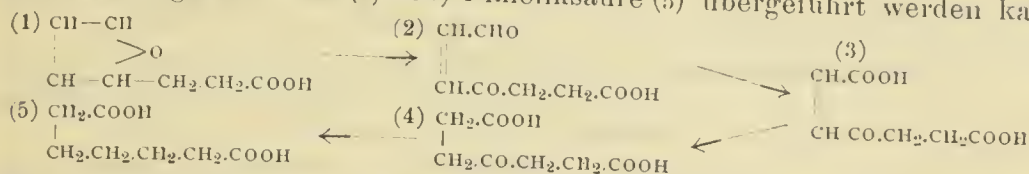
Das Furfurol ist eine farblose an der Luft sich bräunende, aromatisch riechende Flüssigkeit, in Wasser mässig, in Alkohol sehr leicht löslich. Es zeigt alle Eigenschaften eines Aldehyds, verbindet sich mit Bisulfiten, giebt mit Natriumamalgam Furfuralkohol, mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  Brenzschleimsäure, mit Kalilauge sowohl Alkohol als Säure, mit Hydroxylamin Furfuraldoxim, Schmp. 89°, Sdep. 205°, mit Phenylhydrazin das Phenylhydrazon, Schmp. 96°.

Das Furfurol zeigt ferner *alle Condensationsreactionen des Benzaldehyds* (S. 172): 1) Mit Dimethylanilin bildet es einen, dem Malachitgrün (S. 348) entsprechenden grünen Farbstoff. 2) Mit Aldehyden und Ketonen der Fettreihe condensirt es sich zu in der Seitenkette ungesättigten Furfuranaldehyden. Die Reaction erfolgt leicht beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge (B. 13, 2342). So entsteht mit Acetaldehyd **Furfuracrolein**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CHO}$ , Schmp. 51°, mit Aceton **Furfuraceton**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3$ . 3) Wie Benzaldehyd in Benzoin, geht Furfurol durch CNK in alkoholischer Lösung in **Furoin**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ , Schmp. 135°, über:  $2\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CHO} = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CH}(\text{OH}).\text{CO}.\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$ , das sich dem Benzoin (S. 371) durchaus ähnlich verhält. In alkalischer Lösung durch den Sauerstoff der Luft wird Furoin zu **Furil**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CO}.\text{CO}.\text{C}_5\text{H}_3\text{O}$  oxydirt, das dem Benzil (S. 371) entspricht. Erwärmen mit Kalilauge führt Furil in die der Benzilsäure (S. 367) analoge **Furilsäure**  $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})_2\text{C}(\text{OH}).\text{COOH}$  über. Ueber Condensationsproducte des Furoins mit o-Diaminen u. a. vgl. B. 25, 2843.

4) Durch Condensation mit Fettsäuren beim Erhitzen von Furfurol mit den Anhydriden und Natriumsalzen der Fettsäuren (vgl. S. 269) entstehen Säuren des Furfurans mit ungesättigter Seitenkette. In analoger Weise wie aus Benzaldehyd: Zimmtsäure, entsteht aus Furfurol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat **Furfuracrylsäure**:  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CHO} + \text{CH}_3.\text{COONa} = \text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CH}=\text{CH}.\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ . **Furfuracrylsäure**  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ , Schmp. 141°, entsteht auch aus **Furfuralmalonsäure**, dem Condensationsproduct von Furfurol und Malonester (B. 24, 143; 27, 283); ähnlich wie Zimmtsäure (S. 271) tritt die Furfuracrylsäure in einer *allotropen Modification* (B. 28, 129) auf. Durch Ringspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure wird die Furfuracrylsäure in Acetondiessigsäure (I, 487) übergeführt, durch Natriumamalgam zu **Furfurpropionsäure** (1)  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{COOH}$ , Schmp. 51°, reducirt, die durch Bromwasser unter Sprengung des Furfuranrings in *Furalde-*



*hyd* (2) übergeht, der schrittweise in Furonsäure (3), Hydrofuronsäure (4) oder Acetondieessigsäure und (I, 487) Pimelinsäure (5) übergeführt werden kann:



Diese Ueberführung von Furfurol in n-Pimelinsäure beweist die  $\alpha$ -Stellung der Aldehydgruppe.

Aus Furfurol und Buttersäure entsteht **Furfurangelicasäure**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\cdot\text{COOH}$ , Schmp.  $88^\circ$ , welche mit Natriumamalgam **Furfurvaleriansäure** liefert. Mit Laevulinsäure condensirt sich Furfurol, je nachdem in sauren oder alkalischen Lösungsmitteln gearbeitet wird (vgl. S. 284), zu  $\delta$ - oder  $\beta$ -**Furfurallaevulinsäure**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$  oder  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{COCH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ ; letztere geht leicht unter *Benzolringbildung* in Acetooxycumaron über (S. 460).

5) Durch wässeriges Ammoniak wird Furfurol in das dem Hydrobenzamid (S. 174) analoge **Furfuramid**  $(\text{C}_5\text{H}_4\text{O})_3\text{N}_2$  Schmp.  $117^\circ$ , übergeführt, das beim Kochen mit Wasser wieder in Furfurol und  $\text{NH}_3$  zerfällt, beim Kochen mit Kalilauge umgelagert wird in das isomere Furfurin, Schmp.  $116^\circ$  (vgl. Glyoxaline).

$\alpha$ -**Methylfurfurol**  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{O}\cdot\text{CHO}$ , Sdep.  $184-186^\circ$ , findet sich neben Furfurol im Holzöl (B. 22, 608), ist ausserdem im sog. *Fucusöl*, das durch Destillation von Varec mit Schwefelsäure gebildet wird, enthalten. Weiter entsteht es durch Destillation von Rhamnose (I, 515) mit Schwefelsäure, ähnlich wie Furfurol aus Arabinose (B. 22, R. 752).

Carbonsäuren des Furfurans:  $\alpha$ -**Furfurancarbonsäure**, **Brenzschleimsäure**  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{COOH}$ , Schmp.  $134^\circ$  unter Sublimation, entsteht aus Furfurol durch Oxydation mit  $\text{Ag}_2\text{O}$  oder durch alkoholische Kalilösung (S. 446) und bei der Destillation von Schleimsäure oder Isozuckersäure (vgl. S. 444), enthält daher das Carboxyl in  $\alpha$ -Stellung.

Geschichte. Als Product der Destillation der Schleimsäure wurde die Brenzschleimsäure schon 1780 von Scheele beobachtet; Pelouze 1834 ermittelte ihre Zusammensetzung, die Constitutionsformel wurde von v. Baeyer aufgestellt.

Aethylester  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $34^\circ$ , Sdep.  $210^\circ$ , Chlorid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{COCl}$ , Sdep.  $170^\circ$ , das Amid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CONH}_2$  bildet mit  $\text{PCl}_3$  Furfuronitril  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O}\cdot\text{CN}$ , das auch aus Furfuraldoxim (S. 446) durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung entsteht.

Mit Bromdampf bildet Brenzschleimsäure ein Tetrabromid  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_4\text{O}\cdot\text{COOH}$ , das durch Chromsäure zu Dibrombernsteinsäure oxydirt wird. Beim Eindampfen von Brenzschleimsäure mit Bromwasser entsteht Fumarsäure; mit Ueberschuss von Brom- oder Chlorwasser entstehen Mucobrom- oder Mucochlorsäure (I, 359). Durch Erhitzen des Tetrabromides oder Bromiren von Brenzschleimsäure in Eisessig entsteht  $\alpha$ -**Brombrenzschleimsäure**  $\text{C}_4\text{H}_2\text{BrO}\cdot\text{COOH}$ , Schmp.  $184^\circ$  (B. 19, R. 241).  $\beta$ -**Brombrenzschleimsäure**, Schmp.  $129^\circ$ , wird aus zwei Dibrombrenzschleimsäuren (B. 17, 1759) durch Behandlung mit Zink gewonnen.



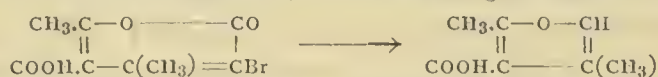
**Nitrobrenzschleimsäure**  $C_4H_2(NO_2)O.COOH$ , Schmp.  $183^0$ , entsteht durch Nitrieren von Furfurandicarbonsäure und durch Oxydation von *Nitrofurfuranitroäthylen*  $C_4H_2(NO_2)O.CH:CH.NO_2$  (B. 18, 1362).

$\alpha,\alpha$ -Furfurandicarbonsäure, **Dehydroschleimsäure**  $C_4H_2O.(COOH)_2$  entsteht beim Erhitzen von Schleimsäure mit Salzsäure auf  $100^0$ , ist schwer löslich in Wasser und zerfällt bei Erhitzen in  $CO_2$  und Brenzschleimsäure.

Homologe Furfurancarbonsäuren entstehen synthetisch aus  $\gamma$ -Diketoncarbonsäureestern durch  $H_2O$ -Abspaltung.

**Methylbrenzschleimsäure**  $C_4H_2(CH_3)O.COOH$ , Schmp.  $109^0$ , aus Methylfurfurol (B. 22, 608), wird durch Bromwasser zu Acetylacrylsäure (I, 376) gespalten (B. 23, 452).

**Uvinsäure**,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure, **Pyrotritisäure**  $C_4H(CH_3)_2O.COOH$ , Schmp.  $135^0$ , entsteht 1) aus Acetylacetessigester  $CH_3.CO.CH_2.CH(CO_2R).COCH_3$  (I, 471), 2) aus Carbopyrotritar- und Methronsäure (s. u.) durch  $CO_2$ -Abspaltung, 3) durch trockene Destillation von Weinsäure, 4) aus Brenztraubensäure durch längeres Kochen mit Barytwasser oder Natriumacetat (neben Uvitinsäure vgl. S. 236). Beim Erhitzen mit Wasser auf  $150$ – $160^0$  wird sie in  $CO_2$  und Acetylaceton (I, 317), beim raschen Erhitzen für sich in  $CO_2$  und Dimethylfurfuran (S. 445) gespalten. Isomer mit Pyrotritisäure ist die  $\alpha,\beta_1$ -Dimethylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure, Schmp.  $122^0$ , welche aus Bromisodehydracetsäure gewonnen wird (B. 26, 755):



Bromisodehydracetsäure      Dimethylfurfurancarbonsäure

(vgl. die Bildung von Cumaronen aus Cumarindibromiden S. 460).

$\alpha,\alpha_1$ -Methylphenylfurfuran- $\beta$ -carbonsäure  $C_4H(CH_3)(C_6H_5)O.COOH$ , Schmp.  $181^0$ , aus Acetophenonacetessigester  $C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2R)CO.CH_3$  (B. 17, 2764), zerfällt beim Erhitzen in  $CO_2$  und Methylphenylfurfuran.  $\alpha,\alpha_1$ -Dimethylfurfuran- $\beta,\beta_1$ -dicarbonsäure, **Carbopyrotritisäure**  $C_4(CH_3)_2O.(COOH)_2$ , Schmp.  $261^0$ , entsteht aus Diacethbernsteinsäureester beim Kochen mit verd.  $H_2SO_4$  (Knorr, B. 17, 2864; 22, 146; über Isocarbopyrotritisäure vgl. B. 27, 1158). Die Carbopyrotritisäure zersetzt sich bei höherer Temperatur in  $CO_2$  und Pyrotritisäure; isomer mit ihr ist die **Methronsäure**  $C_8H_9O_5$ , Schmp.  $204^0$ , welche entsteht 1) aus Acetessigester und bernsteinsaurem Natron (B. 18, 3410) in analoger Weise giebt Acetessigester und Brenzweinsäure **Methylmethronsäure**; 2) durch Condensation von Acetessigester mit Glyoxal neben der  $CO_2$  ärmeren **Sylvanessigsäure** (B. 21, R. 636). Auf Grund der letzteren Bildungsweise und wegen ihres Ueberganges in Pyrotritisäure hat man der Methronsäure die Formel einer *Methylfurfuranessigcarbonsäure*  $C_4H(CH_3)(CH_2.COOH)O.COOH$  beigelegt (B. 22, 152). Ueber eine andere Auffassung ihrer Constitution vgl. A. 250, 166.

**Hydrofurfurane**: Nur wenige Hydrofurfuranderivate sind durch Reduction von Furfuranen erhalten worden, z. B. **Tetrahydro- $\alpha,\alpha_1$ -methylphenylfurfuran**  $C_4H_6(CH_3)(C_6H_5)O$ , Sdep.  $230^0$ , aus Methylphenylfurfuran (S. 445), **Tetrahydrodiphenylfurfuran** (B. 23, R. 744) u. a.

Synthetisch durch Reduction von Erythrit entsteht **Dihydrofurfuran**  $C_4H_6O$ , Sdep.  $67^0$ , welches durch  $PCl_5$  in Furfuran übergeführt wird (Bull. soc. chim. 35, 418).  $\alpha$ -Methyldihydrofurfuran  $C_4H_5(CH_3)O$  entsteht aus Acetopropylalkohol (I, 312 u. B. 22, 1196).

Tetrahydrofurfurane sind das Tetramethylenoxyd  $\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array} > O$

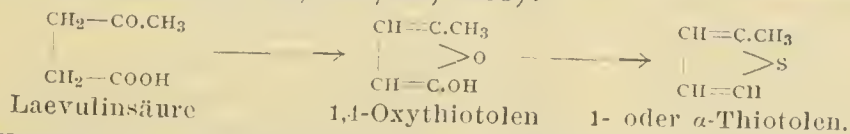
und dessen Homologen (I, 295), Keto- und Diketotetrahydrofurfurane die  $\gamma$ -Lactone wie Butyrolacton  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} > \text{o}$  (I, 340) und die Anhydride der Bernsteinsäurereihe, wie  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} > \text{o}$  (I, 438) u. a. m.

## 2. Thiophengruppe<sup>1)</sup>.

Das Thiophen  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ , seiner Constitution nach ein Analogon des Furfurans  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ , zeigt die grösste Aehnlichkeit mit dem Benzol; es kann als Benzol aufgefasst werden, in welchem eine der drei Acetylengruppen  $-\text{CH}:\text{CH}-$  durch Schwefel vertreten ist. Durch Ersetzung der 4 C-Atome im Thiophen durch andere Elemente oder Gruppen leiten sich zahlreiche, den Benzolderivaten ganz analoge Verbindungen ab. Alle Thiophenverbindungen zeigen die Eigenschaft, beim Vermengen mit wenig Isatin und conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  eine intensiv dunkelblaue Färbung, die sog. *Indopheninreaktion*, zu geben (B. 16, 1473).

Geschichte: Das Thiophen sowie die methylierten Thiophene sind stets Begleiter der technisch aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Benzolkohlenwasserstoffe (s. u.), man hat daher vor der Entdeckung des Thiophens die Indopheninreaction für ein Kennzeichen der Benzolkohlenwasserstoffe gehalten. 1883 beobachtete V. Meyer an einem aus Benzoëssäure dargestellten Benzolpräparat das Ausbleiben dieser Reaction, sowie das dieselbe durch eine schwefelhaltige Beimengung des technischen Benzols hervorgerufen wird. Dies führte zu Entdeckung des Thiophens, dessen Constitution und nahe Beziehungen zum Furfuran und Pyrrol von demselben Forscher erkannt wurden. Ein schon längst entdecktes Thiophenderivat ist das Thionessal (Laurent, 1841), das indessen erst 1891 von Baumann und Fromm als Tetraphenylthiophen aufgefasst wurde.

Synthetische Bildungsweisen von Thiophenderivaten aus  $\gamma$ -Dicarboxylverbindungen sind bereits I, 318 und S. 444 besprochen worden. Hervorgehoben sei die leichte Umwandlung von  $\gamma$ -Ketonsäuren mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  in Oxythiophene; mit  $\text{P}_2\text{S}_3$  entstehen durch Reduction der primären Oxythiophene, Thiophene (B. 19, 551; 23, 1495):



**Thiophen**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ , Sdep.  $84^\circ$ , sp. G. 1,062 ( $23^\circ$ ) findet sich im Steinkohlentheer, ebenso wie die Methylthiophene und zwar sind die einzelnen Thiophene, da sie dieselben Siedepunkte besitzen (S. 450) in den entsprechenden käuflichen Benzolkohlenwasserstoffen, gegen 0,6 pct., enthalten; das Thiophen im Benzol, Methylthiophene im Xylol u. s. w. In reichlicher Menge entsteht das Thiophen durch Erhitzen eines Gemenges von bernsteinsaurem Natrium und Phosphor-trisulfid (Volhard und Erdmann, B. 18, 454):

<sup>1)</sup> V. Meyer: die Thiophengruppe 1888).





Auch andere Körper wie Crotonsäure, Buttersäure, Paraldehyd geben beim Erhitzen mit Phosphorsulfiden Thiophen; es entsteht ferner beim Leiten von Schwefelaethyl durch glühende Röhren, Leuchtgas über Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ) Acetylen oder Aethylen über siedenden Schwefel u. a. m. Aus dem technischen Benzol wird Thiophen durch Ausschütteln mit wenig conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (4—10 pct) gewonnen (B. 17, 792).

Thiophen ist eine farblose benzolähnlich riechende Flüssigkeit. In einer Mischung fester Kohlensäure mit Aether erstarrt es krystallinisch. Durch Natrium wird es auch beim Kochen nicht verändert. Mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Isatin gemengt giebt es eine dunkelblaue Färbung, ebenso mit Schwefelsäure und Phenanthrenchinon in Eisessig (Reaction von Laubenheimer, B. 19, 673).

Bemerkenswerth ist, dass das Thiophen, welches man seiner Formel nach als cyclisches ungesättigtes Alkylsulfid auffassen kann, nicht die Additionsfähigkeit normaler Alkylsulfide für Jodmethyl, Sauerstoff u. s. w. (vgl. I, 149) zeigt. Durch Erhitzen mit Piperidin auf  $200^\circ$  wird das Thiophen unter Abspaltung des Schwefels in eine Base übergeführt, die durch Reduction *Tetramethyldipiperidin*  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{NC}_5\text{H}_{10}$  liefert (B. 28, 2217).

Um einen Ueberblick über die weitgehende Analogie zu geben, welche zwischen den Körpern der *Thiophenreihe* und denen der *Benzolreihe* besteht, sind in der folgenden Tabelle die Siede- oder Schmelzpunkte einer Reihe von Vertretern beider Gruppen zusammengestellt, von denen die Benzolabkömmlinge früher, die Thiophenabkömmlinge im Nachfolgenden beschrieben sind:

<i>Benzolreihe</i>	Sdep.	<i>Thiophenreihe</i>	Sdep.
Benzol (S. 30) . . . . .	80,5 <sup>0</sup>	Thiophen . . . . .	84 <sup>0</sup>
Toluol (S. 36) . . . . .	110,3 <sup>0</sup>	Thiotolen . . . . .	113 <sup>0</sup>
p-Xylol (S. 36) . . . . .	138 <sup>0</sup>	1,4-Thioxen . . . . .	135 <sup>0</sup>
Isopropylbenzol (S. 37) . . . . .	153 <sup>0</sup>	Isopropylthiophen . . . . .	154 <sup>0</sup>
Diphenyl (S. 331) . . . . .	254 <sup>0</sup>	Dithiänyl . . . . .	266 <sup>0</sup>
Diphenylmethan (S. 338) . . . . .	261 <sup>0</sup>	Dithiänylmethan . . . . .	267 <sup>0</sup>
Chlorbenzol (S. 43) . . . . .	132 <sup>0</sup>	$\alpha$ -Chlorthiophen . . . . .	130 <sup>0</sup>
p-Dichlorbenzol (S. 43) . . . . .	172 <sup>0</sup>	Dichlorthiophen . . . . .	170 <sup>0</sup>
Brombenzol (S. 43) . . . . .	155 <sup>0</sup>	$\alpha$ -Bromthiophen . . . . .	150 <sup>0</sup>
Tetrabrombenzol (S. 43) . . . . .	329 <sup>0</sup>	Tetrabromthiophen . . . . .	326 <sup>0</sup>
p-Dinitrobenzol (S. 50) . . . . .	299 <sup>0</sup>	Dinitrothiophen . . . . .	290 <sup>0</sup>
Benzoësäure (S. 183) . . . . .	250 <sup>0</sup>	$\alpha$ -Thiophencarbonsäure . . . . .	260 <sup>0</sup>
Benzonitril (S. 193) . . . . .	191 <sup>0</sup>	Thiophennitril . . . . .	190 <sup>0</sup>
Acetophenon (S. 178) . . . . .	202 <sup>0</sup>	Acetothiënon . . . . .	213 <sup>0</sup>
Benzophenon (S. 341) . . . . .	307 <sup>0</sup>	Thiënon . . . . .	326 <sup>0</sup>
Zimmtsäure (S. 270) Schmp. 133 <sup>0</sup>		Thiënylacrylsäure . Schmp. 138 <sup>0</sup>	

1. Homologe Thiophene. Homologe Thiophene entstehen ausser auf synthetischem Wege aus  $\gamma$ -Dicarbonylverbindungen nach Methoden ganz ähnlicher Art aus Thiophen, wie die entsprechenden Benzolkohlenwasserstoffe aus Benzol gebildet werden, so aus Jodthiophen und Jodalkyl mittelst Natrium, Thiophen mit Alkylbromiden und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  u. a. m. Das Verhalten der Thiophenhomologen bei der Oxydation u. s. w. entspricht demjenigen der Benzolhomologen.



$\alpha$ -Methylthiophen,  $\alpha$ -Thiotolen, aus Jodthiophen und Jodmethyl mit Natrium, giebt bei der Oxydation  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure.  $\beta$ -Methylthiophen,  $\beta$ -Thiotolen, aus brenzweinsauerm Natron und  $P_2S_3$ . Beide Thiotolene sind Begleiter des Steinkohlentheertoluols. Ebenso findet sich von den Dimethylthiophenen oder Thioxenen die 1,4-Verbindung (B. 28, 1807) im rohen Xylol. 1,2-Dimethylthiophen, Sdep. 136°. 1,3-Dimethylthiophen, Sdep. 138°. 2,3-Dimethylthiophen, Sdep. 145°. Isopropylthiophen Sdep. 154° entsteht aus Thiophen und Isopropylbromid mit Aluminiumchlorid.

$\alpha$ -Phenylthiophen, Schmp. 41°, aus Benzoylpropionsäure (B. 19, 3140),  $\alpha, \alpha_1$ -Diphenylthiophen, Schmp. 153°, entsteht aus Diphenacyl mit  $P_2S_5$  oder aus Styrol oder Zimmtsäure mit Schwefel (B. 28, 890) neben  $\alpha, \beta_1$ -Diphenylthiophen, Schmp. 119°, Tetraphenylthiophen, Thionessal  $C_4(C_6H_5)_4S$ , Schmp. 184°, aus Thiobenzaldehyd durch Erhitzen, ferner aus Stilben und Schwefel (A. 38, 320; B. 24, 3310), ähnlich wie Thiophen aus Aethylen und Schwefel (s. o.).

Dithiänyl  $C_4H_3S.C_4H_3S$ , Schmp. 83°, Sdep. 266°, wird wie Diphenyl beim Leiten von Thiophendampf durch glühende Röhren gewonnen. Ein isomeres  $\alpha, \alpha$ -Dithiänyl, Schmp. 33°, ist aus Thiophen durch Einwirkung von Schwefelsäure und aus  $\alpha$ -Jodthiophen mit Silber (B. 27, 2919; 28, 2385) erhalten worden. Dithiänylmethan  $(C_4H_3S)_2CH_2$ , Schmp. 43°, Sdep. 267°, wird aus Thiophen und Methylal, Thiänyldiphenylmethan  $(C_4H_3S).CH(C_6H_5)_2$ , Schmp. 63°, Sdep. 335°, aus Thiophen und Benzhydrol dargestellt.

2. Halogenderivate: Chlor und Brom wirken auf Thiophene schon in der Kälte und zwar viel energischer als auf die Benzole ein, ebenso Jod bei Gegenwart von  $HgO$ . Alle Halogene treten zunächst in die  $\alpha$ -Stellung. Die Eigenschaften der Halogenthiothiene sind im Allgemeinen denen der Halogenbenzole ähnlich. Durch Oxydation gebromter Thiophene mit stark abgekühlter conc. Salpetersäure entstehen unter Ringspaltung: Dibrommaleinsäure, Bromcitraconsäure, Dibromacetylacrylsäure u. s. w. (B. 24, 74, 1347).

$\alpha$ -Chlorthiophen  $C_4H_3ClS$ , Sdep. 130°. Dichlorthiophen  $C_4H_2Cl_2S$ , Sdep. 170°. Tetrachlorthiophen  $C_4Cl_4S$ , Schmp. 36°, Sdep. 220—240°.  $\alpha$ -Bromthiophen, Sdep. 150°.  $\alpha, \alpha_1$ -Dibromthiophen, Sdep. 211°, die Bildung des letzteren kann zur Abscheidung allen Thiophens aus thiophenhaltigem Benzol mittelst Brom dienen (B. 18, 1490). Tribromthiophen, Schmp. 29°, Sdep. 260°. Tetrabromthiophen  $C_4Br_4S$ , Schmp. 112°, Sdep. 326°, bildet sich auch durch energische Bromirung substituirter Thiophene unter Verdrängung der Substituenten (B. 26, 2457).  $\alpha$ -Jodthiophen  $C_4H_3JS$ , Sdep. 182°.

3. Nitroderivate: Die Nitrirung des Thiophens durch Salpetersäure verläuft ebenfalls sehr energisch, so dass es zur Mässigung der Reaction nöthig ist, mit Thiophendampf beladene Luft in rauchende Salpetersäure zu leiten, wobei Mono- und Dinitrothiophen entstehen (B. 17, 2648).

Nitrothiophen  $C_4H_3(NO_2)S$ , Schmp. 44°, Sdep. 225°. Dinitrothiophen  $C_4H_2(NO_2)_2S$ , Schmp. 52°, Sdep. 290°; die alkalische Lösung des letzteren wird durch Kalilauge dunkelroth gefärbt, die gleiche Färbung beim technischen Dinitrobenzol rührt von beigemengtem Dinitrothiophen her (B. 17, 2778).

4. Amidoderivate: Die Reduction der Nitrothiophene findet weit schwieriger statt, als die der Nitrobenzole. Nitrothiophen wird durch Einwirkung von Zink und  $HCl$  auf die verdünnte alkoholische Lösung (B. 18, 1490) in

Amidothiophen, Thiophenin  $C_4H_3(NH_2)S$  übergeführt, ein hellgelbes an der Luft verharzendes Oel; sein  $HCl$ -Salz bildet zerfliessliche Nadeln. Es

lässt sich nicht diazotiren. Mit Salzen des Diazobenzols bildet Thiophen gemischte Azofarbstoffe, wie  $C_6H_5N:N.C_4H_2S.NH_2$  (B. 18, 2316).

5. Sulfosäuren: Thiophensulfosäuren entstehen wie Benzolsulfosäuren aus Thiophen und Schwefelsäure, jedoch muss die Einwirkung durch Verdünnen des Thiophens mit Petroläther, Benzol (S. 450) oder dergl. gemässigt werden. Ferner werden Thiophensulfosäuren aus Thiénylketonen durch Verdrängung der Kétongruppen durch Sulforeste gewonnen (B. 19, 674, 1620, 2623).

6. Oxythiophene: Oxythiophen ist nicht bekannt.  $\alpha$ -Oxy- $\alpha_1$ -methylthiophen, Oxythiotolen  $C_4H_2(CH_3)(OH)S$  entsteht synthetisch aus Laevulinsäure (S. 449).  $\alpha$ -Thiénylsulphydrat  $C_4H_3(SH)S$ , Sdep. 166°, wird durch Reduction des  $\alpha$ -Thiophensulfosäurechlorides  $C_4H_3S.SO_2Cl$  gewonnen und findet sich im Rohproduct der Thiophendarstellung aus Bernsteinsäure und  $P_2S_5$ .

7. Aldehyde und Ketone:  $\alpha$ -Thiophenalddehyd  $C_4H_3S.CHO$ , Sdep. 198°, entsteht durch Erhitzen von Thiénylgyoxylsäure (s. u.); über Thiophenaldoxime s. B. 24, 47; 25, 2588. Schon durch den Sauerstoff der Luft giebt der Aldehyd:  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure; mit wässriger Kalilauge entsteht, wie beim Benzaldehyd und Furfurol, die Säure und der Alkohol:  $2C_4H_3S.CHO + KOH = C_4H_3S.CO_2K + C_4H_3S.CH_2(OH)$ ; der  $\alpha$ -Thiophenalkohol, Sdep. 207°, ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit. Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid condensirt sich der Thiophenalddehyd zu Thiénylacrylsäure  $C_4H_3S.CH:CH.CO_2H$ , Schmp. 118°, welche der Zimmtsäure entspricht.

Ketonderivate des Thiophens entstehen sehr leicht aus Säurechloriden und Thiophen mittelst Aluminiumchlorid:  $\alpha$ -Thiénylmethylketon, Acetothiënon  $C_4H_3S.COCH_3$ , Sdep. 213°, bildet durch Oxydation mit Chamäleon zunächst Thiénylgyoxylsäure  $C_4H_3S.CO.CO_2H$ , Schmp. 91°, dann  $\alpha$ -Thiophencarbonsäure. Ueber Condensationsproducte des Acetothiënon mit Oxal-ester vgl. B. 24, 232, R. 627, 952. Dithiénylketon, Thiënon  $CO(C_4H_3S)_2$ , Schmp. 88°, Sdep. 326°, entsteht aus Thiophen und  $COCl_2$ . Thiénylphenylketon  $C_4H_3S.CO.C_6H_5$ , Schmp. 55°, Sdep. 360°, aus Thiophen, Benzoylchlorid und  $Al_2Cl_6$ . Ueber bromirte Thiophenketone s. B. 28, 1804.

8. Thiophencarbonsäuren: Die Carbonsäuren des Thiophens werden wie die Benzolcarbonsäuren gewonnen: 1) durch Oxydation der Alkylthiophene mit alkalischem Chamäleon. Dabei entsteht aus  $\alpha$ -Aethylthiophen zunächst Thiénylgyoxylsäure (s. o.), welche weiter zur Thiophencarbonsäure oxydirt wird; 2) aus Jod-(Brom-)thiophenen mit Chlorkohlensäureester und Natrium, oder aus Thiophen mit Chlorkohlensäureester oder Harnstoffchlorid und  $Al_2Cl_6$ .

$\alpha$ -Thiophencarbonsäure  $C_4H_3S.CO_2H$ , Schmp. 126°, Sdep. 260°, entsteht auch beim Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum (vgl. S. 444). Ihr Nitril  $C_4H_3S.CN$  entsteht durch Destillation von  $\alpha$ -Thiophensulfosäure mit CNK oder aus Thiophenaldoxim (s. o.) durch Wasserabspaltung (B. 25, 1311).  $\beta$ -Thiophencarbonsäure, Schmp. 136°, aus  $\beta$ -Methylthiophen. 1,2-Thiophendicarbonsäure  $C_4H_2S(COOH)_2$ , Schmp. 260° u. Zers., bildet ähnlich der Phtalsäure mit Resorcin ein *Fluoresceïn*. 1,3-Säure, Schmp. 118°; 1,4-Säure sublimirt bei 300° und giebt bei der Reduction mit Natriumamal-gam: 1,4-Tetrahydrothiophendicarbonsäure  $C_4H_6S(COOH)_2$ , Schmp. 162°, welche ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen reducirt, beim Erhitzen mit



conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  CO abspalte unter Verkohlungs der Thiophensäure und sich ganz ähnlich den Hydrophthalsäuren (S. 299) verhält (B. 19, 3274).

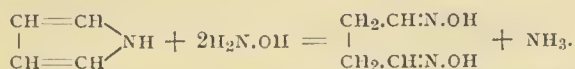
**3. Selenophen:** Den Thiophenen analog zusammengesetzt sind die Selenophene, welche an Stelle des Schwefels ein Selenatom enthalten.

Das Selenophen  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{Se}$  selber ist noch nicht in reinem Zustande erhalten worden; es entsteht wahrscheinlich beim Durchleiten von Selenäthyl durch glühende Röhren (B. 18, 1772).  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethylselenophen, Selenoxen  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ , Sdep. 153–155°, entsteht aus Acetonylaceton mit Phosphorselenid (B. 18, 2255); es wird durch Isatin und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  carminroth gefärbt und giebt auch die Laubenheimer'sche Reaction (S. 450).

#### 4. Pyrrolgruppe<sup>1)</sup>.

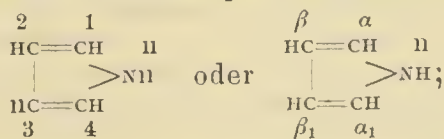
Im Pyrrol  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$  ist die viergliedrige Kohlenstoffkette durch die zweiwerthige Imidgruppe zum Ring geschlossen. Es ist demnach ein secundäres Amin und besitzt, ebenso wie seine Derivate einen, indessen nur schwach ausgeprägten basischen Charakter, indem es sich in verdünnten Säuren auflöst. Andererseits zeigen die Pyrrolkörper in ihrem Verhalten vielfach Aehnlichkeit mit den Phenolen, der Imidwasserstoff lässt sich leicht durch Kalium ersetzen. Auffallend ist die grosse Reaktionsfähigkeit der Methinwasserstoffe im Pyrrol, welche mit gleicher und theilweise noch grösserer Leichtigkeit wie der Imidwasserstoff durch die verschiedensten Gruppen und Atome vertreten werden können. Die Constitution des Pyrrols, sowie seine Beziehungen zum Furfuran und Thiophen ergeben sich (S. 444), aus den synthetischen Bildungsweisen aus  $\gamma$ -Dicarbonylverbindungen.

Sehr bemerkenswerth ist die Umkehrung dieser Synthesen: die Spaltung des Pyrrolringes durch Einwirkung von Hydroxylamin, wobei Dioxime gebildet werden. So entsteht aus Pyrrol Succindialdoxim (I, 321) (B. 22. 1968):



Gleicherweise reagiren die homologen Pyrrole, wie  $\alpha$ -Methylpyrrol,  $\beta$ -Isopropylpyrrol u. a. Man kann diese Spaltung zur Bestimmung der Stellung der Substituenten in den homologen Pyrrolen benutzen, indem die  $\alpha$ -Alkylpyrrole Oxime von Ketonen geben, die  $\beta$ -substituirten dagegen Aldoxime, welche leicht in zweibasische Säuren übergeführt werden können (B. 24. R. 649, 830).

Die Stellung der Substituenten in den Pyrrolabkömmlingen wird ähnlich wie beim Furfuran und Thiophen folgendermassen bezeichnet.



<sup>1)</sup> Ciamician: Il Pirrolo ed i suoi derivati, Roma 1888.



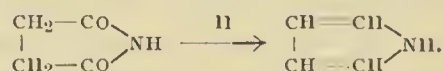
Derivate, in denen das Imidwasserstoffatom ersetzt ist, werden demnach als *n*- (oder *N*-) *Derivate*, von den *C*-*Derivaten* unterschieden.

**Pyrrol**, Sdep. 131<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,9752 (12,5<sup>0</sup> C.), hat seinen Namen erhalten, wegen der Eigenschaft einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan feuerroth (πυρόρρός) zu färben.

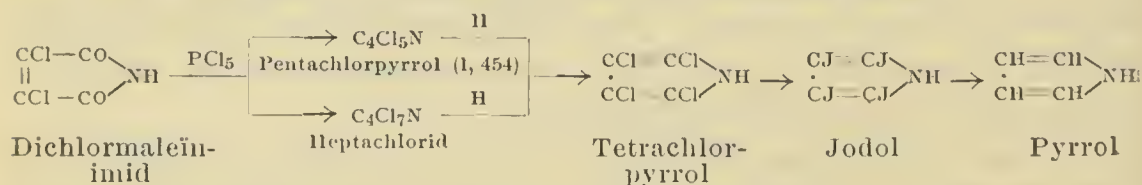
Es ist zuerst im Steinkohlentheer und im Knochentheer aufgefunden worden (Runge 1834, Anderson 1858.)

Der von stark basischen Substanzen (wesentlich Pyridinbasen) befreite Theil des *Knochenöls* besteht aus Nitrilen von Fettsäuren, die durch Verseifen mit Kali abgetrennt werden, ferner aus Benzolkohlenwasserstoffen und Pyrrol mit seinen Homologen. Das Pyrrol wird aus dem bei 115—130<sup>0</sup> siedenden Theil des Oels durch Ueberführung in festes Pyrrolkalium abgeschieden. Das durch Destillation von fettfreiem Knochenleim gewonnene Oel enthält fast nur Pyrrolkörper.

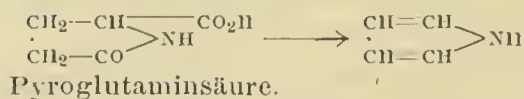
Synthetisch entsteht das Pyrrol 1) aus dem Ammoniumsalz der Zucker- oder Schleimsäure (I, 546, 547) beim Destilliren oder besser Erhitzen auf 200<sup>0</sup> unter Glycerinzusatz; 2) beim Durchleiten von Acetylen und Ammoniak durch glühende Röhren:  $2C_2H_2 + NH_3 = C_4H_4.NH + H_2$ ; 3) aus verschiedenen Säureimiden und Lactamen, die man auch als Ketoderivate hydrirter Pyrrole betrachten kann (s. S. 459). So wird Succinimid durch Destillation mit Zinkstaub (oder Natrium) zu Pyrrol reducirt:



Succinimid und Dichlormaleiminid geben beim Erhitzen mit  $PCl_5$  perchlorirte Producte, welche bei der Reduction Tetrachlorpyrrol liefern, das sich über Tetrajodpyrrol (S. 456) in Pyrrol überführen lässt:

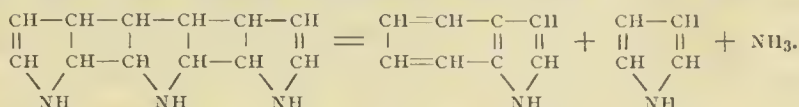


Pyroglutaminsäure (I, 480) giebt beim Erhitzen Pyrrol:



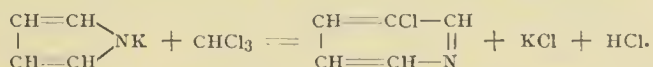
Das Pyrrol bildet eine chloroformähnlich riechende, farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft bräunt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht in Alkohol und Aether. Mit Isatin und Schwefelsäure giebt es eine indigoblaue Färbung; ebenso mit Phenanthrenchinon u. a. (S. 444) (B. 17, 142, 1034; 19, 106). Das Pyrrol ist eine sehr schwache Base, die sich in verdünnten Säuren langsam auflöst, durch starke Säuren aber sehr schnell verharzt wird. Die Lösungen in verdünnten Säuren lassen beim Erwärmen unter  $NH_3$ -Entwicklung ein amorphes rothes Pulver von wechselnder Zusammensetzung fallen, das sog. *Pyrrolroth*. Die verharzende Wirkung von Säuren auf die Pyrrole beruht wahrscheinlich auf Polymerisationsvorgängen (B. 26, 1711). Aus der ätherischen Lösung von Pyrrol fällt nämlich trockene Salzsäure:  $(C_4H_5N)_3HCl$ , welches als das Salz eines polymeren Tripyrrols  $(C_4H_5N)_3$  betrachtet werden muss. Krystallinisches *Tripyrrol* gewinnt man durch Ausäthern der mit Ammoniak neutralisirten

Lösungen von Pyrrol in verdünnter wässriger Salzsäure. Beim Stehen polymerisirt sich das Tripyrrol weiter, beim Erhitzen aber zerfällt es in  $\text{NH}_3$ , Indol und Pyrrol nach folgender Gleichung (B. 27, 476):



Vgl. auch den analogen Zerfall der polymeren Alkylpyrrole in alkylirte Indole (S. 456).

Sehr bemerkenswerth ist ferner der Uebergang vom Pyrrolring zum Pyridinring (s. d.). Durch Erhitzen von Pyrrolkalium oder Pyrrol und Natriumalkoholat mit Chloroform entsteht  $\beta$ -Chlorpyridin:



Ebenso giebt Bromoform:  $\beta$ -Brompyridin, Methylenchlorid: Pyridin u. s. w. Die homologen Alkylpyrrole geben beim Erhitzen für sich auf höhere Temperatur ebenfalls Pyridinderivate.

**N-Derivate des Pyrrols:** Metallisches Kalium löst sich in Pyrrol unter Wasserstoffentwicklung auf zu

**Pyrrolkalium**  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NK} = \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NK}$ , das sich als krystallinische

Masse abscheidet; es kann auch durch Kochen von Pyrrol mit festem KOH erhalten werden; durch Wasser wird es in KOH und Pyrrol dissociirt. Natrium wirkt nicht wie Kalium.

Aus Pyrrolkalium entstehen eine Reihe von N-Derivaten des Pyrrols, die dadurch ausgezeichnet sind, dass sie beim Erhitzen in C-Derivate umgewandelt werden, ähnlich wie aus alkylirten Anilinen, homologe Aniline entstehen.

1) Mit Jodalkylen: *n*-Alkylpyrrole  $\text{C}_4\text{H}_4\text{NR}$ , welche direct erhalten werden, wenn man in die Pyrrolsynthesen (S. 444) statt Ammoniak primäre Amine einführt, so durch Destillation von schleimsauren Alkylaminen u. a. m. *n*-Methylpyrrol, Sdep.  $113^\circ$ , *n*-Aethylpyrrol, Sdep.  $131^\circ$ , *n*-Isoamylpyrrol, Sdep.  $180-184^\circ$ . *n*-Phenylpyrrol, Schmp.  $62^\circ$ , aus schleimsaurem Anilin. *n*, $\beta$ -Pyridylpyrrol  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}.\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ , Sdep.  $251^\circ$ , aus schleimsaurem  $\beta$ -Amidopyridin (B. 28, 1907).

2) Mit Acetylchlorid: *n*-Acetylpyrrol  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}.\text{COCH}_3$ , Oel, Sdep.  $178^\circ$ ; wird neben Pyrrolmethylketon (S. 457) auch aus Pyrrol und Essigsäureanhydrid erhalten.

3) Mit Phosgen: *n*-Carbonylpyrrol  $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N})_2\text{CO}$ . Schmp.  $63^\circ$ , Sdep.  $238^\circ$ , welches durch Erhitzen in das isomere Dipyrrolketon  $\text{CO}(\text{C}_4\text{H}_3\text{NH})_2$  umgewandelt wird.

4) Mit Chlorkohlensäureester: *n*-Pyrrolcarbonsäureester  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}.\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Sdep.  $180^\circ$ , der mit  $\text{NH}_3$  Pyrrolcarbamid  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}.\text{CO}.\text{NH}_2$  giebt.

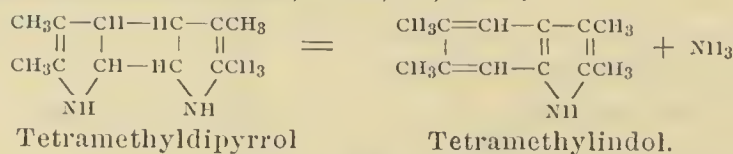
5) Mit Chloreyan: *n*-Cyanpyrrol  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}.\text{CN}$ , das sich leicht zu einem Melaminderivat polymerisirt.

**C-Derivate des Pyrrols:** 1. C-Alkylpyrrole, homologe Pyrrole finden sich im Knochenöl; synthetisch entstehen sie a) aus Pyrrol und Alkoholen beim Leiten der Dämpfe über Zinkstaub;



b) aus Pyrrol oder Pyrrolkalium beim Erhitzen mit Jodalkylen; dabei werden zunächst entstehende n-Alkylpyrrole in c-Alkylpyrrole umgelagert (s. o.); c) durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus den homologen Pyrrolcarbonsäuren (S. 458); d) durch direkte Synthese aus  $\gamma$ -Diketonen wie Acetylaceton u. a. (vgl. S. 444) mit  $\text{NH}_3$ .

Verhalten: Beim Schmelzen mit Kali geben die C-Alkylpyrrole die entsprechenden Pyrrolcarbonsäuren. Durch Säuren werden sie, wie das Pyrrol selbst, leicht verharzt. Aus den ätherischen Lösungen von mono- und  $\alpha,\beta$ -Dialkylpyrrolen fällt gasförmige  $\text{HCl}$  Verbindungen wie:  $[\text{C}_4\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}]_2\text{HCl}$ ,  $[\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_2\text{HCl}$ ; diese Salze werden in wässriger Lösung durch verdünnte Schwefelsäure unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung in Alkylindole übergeführt. Die Reaction vollzieht sich unter Annahme einer ähnlichen Structur für polymere Alkylpyrrole, wie oben für das Tripyrrol (S. 455) folgendermassen (B. 24, 2562, 26, 1711).



$\alpha$ -Methylpyrrol, Sdep. 148<sup>0</sup>,  $\beta$ -Methylpyrrol, Sdep. 143<sup>0</sup>,  $\alpha,\beta$ -Dimethylpyrrol, Sdep. 165<sup>0</sup>, sind alle drei aus Knochenöl gewonnen worden;  $\alpha,\alpha_1$ -Dimethylpyrrol, Sdep. 165<sup>0</sup>, und  $\alpha,\beta_1$ -Dimethylpyrrol, Sdep. 160<sup>0</sup>, aus ihren Dicarbonsäuren (S. 458).  $\alpha$ -Aethylpyrrol; Sdep. 165<sup>0</sup>, und  $\alpha$ -Isopropylpyrrol, Sdep. 175<sup>0</sup>, entstehen auch durch Einwirkung von Aldehyd bez. Aceton mit Chlorzink auf Pyrrol,  $\alpha$ -Phenylpyrrol, Schmp. 129<sup>0</sup>, Sdep. 272<sup>0</sup>, entsteht aus n-Phenylpyrrol (S. 455) durch Umlagerung beim Erhitzen (B. 28, 1905).  $\alpha,\alpha_1$ -Methylphenylpyrrol, Schmp. 101<sup>0</sup>.

Tetraphenylpyrrol, Schmp. 211<sup>0</sup>, aus Bidesyl (S. 378) mit  $\text{NH}_3$  (B. 22, 553).  $\alpha,\beta$ -Pyridylpyrrol, Schmp. 72<sup>0</sup>, entsteht durch Umlagerung von n, $\beta$ -Pyridylpyrrol; das Jodmethylat seines n-Methylderivats scheint identisch zu sein mit dem aus Nicotin (s. d.) gewonnenen Nicotyrinjodmethylat (B. 28, 1912).

2. Halogensubstitutionsproducte: Halogene wirken sehr energisch auf die Pyrrolkörper ein. Man muss, um Verharzung zu vermeiden, mit sehr verdünnten Lösungen arbeiten. Auch dann werden meist sämtliche verfügbaren H-Atome des Pyrrolkerns sofort ersetzt. Chlor und Brom in alkalischer Lösung oxydiren zugleich das Pyrrol und führen es in Dichlor- bez. Dibrommaleiminid über (S. 444).

Tetrachlorpyrrol  $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{NH}$ , Schmp. 110<sup>0</sup> u. Z., entsteht auch durch Reduction der Einwirkungsproducte von  $\text{PCl}_5$  auf Succinimid und Dichlormaleiminid, des sog. Pentachlorpyrrols  $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{N}$  und des Heptachlorids:  $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{N}$  (I, 445). Es zersetzt sich sehr bald freiwillig und lässt sich nicht direct durch Rückwärtssubstitution in Pyrrol verwandeln; JK führt es über (B. 19, 3027) in:

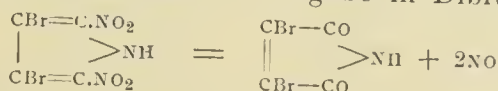
**Jodol**, Tetrajodpyrrol,  $\text{C}_4\text{J}_4\text{NH}$ , Schmp. 140<sup>0</sup> u. Z., welches in gelbbraunen Prismen krystallisirt. Jodol wird am besten dargestellt durch Einwirkung von Jod auf Pyrrol bei Gegenwart von Alkali; es ist geruchlos und wird zufolge seiner dem Jodoform ähnlichen Wirkung als *Antisepticum* angewendet (B. 20, R. 220).

Tetrachlor-n-phenylpyrrol  $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{NC}_6\text{H}_5$  entsteht aus Succinanil mit  $\text{PCl}_5$  (I, 454).

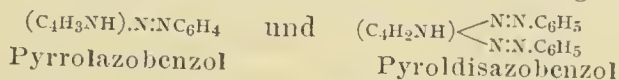


3. Nitroderivate: Salpetersäure verharzt Pyrrol und die Alkylpyrrole und oxydirt sie sodann zu Oxalsäuren u. s. w. Nitroderivate erhält man nur aus den Pyrrolketonen und Carbonsäuren mit rauchender Salpetersäure z. Th. unter Verdrängung der Seitenketten.

**Dinitropyrrol**  $C_4(NO_2)_2H_2NH$ , Schmp.  $152^0$ , entsteht aus Pyrrolmethylketon, **Dinitrodibrompyrrol**  $C_4Br_2(NO_2)_2NH$ , aus Dibrompyrroldicarbonsäure; es zersetzt sich sehr leicht unter NO-Abgabe in Dibrommaleinimid:



4. Pyrrolazoverbindungen: Bei der Einwirkung von Benzoldiazosalzen auf Pyrrol und die homologen Pyrrole entstehen durch Eintritt von 1 und 2 Mol. der Diazoverbindungen **Azo-** und **Disazoverbindungen**, welche den Azofarbstoffen der Benzolklasse ganz analog sind (B. 19, 2251) (S. 99):

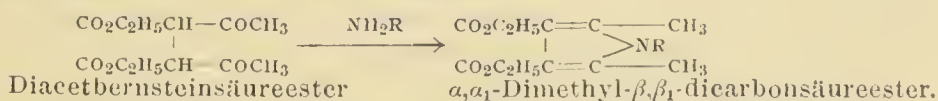


5. Pyrrolketone werden durch Erhitzen der Pyrrole mit Säureanhydriden neben den n-Acidylpyrrolen (S. 455) erhalten, aus denen sie auch durch intramolekulare Umlagerung entstehen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat geben die C-Acetylpyrrole Pyrrolyglyoxylsäuren, die durch schmelzendes Kali in Pyrrolcarbonsäuren übergeführt werden. Mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu sehr charakteristischen Cinnamylketonen, z. B.  $C_4H_3NH.COCH:CHC_6H_5$ .

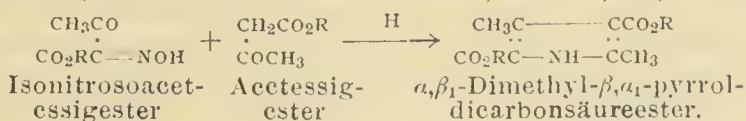
$\alpha$ -Pyrrolymethylketon  $C_4H_3NH.COCH_3$ , Schmp.  $90^0$ , Sdep.  $220^0$ , Oxim, Schmp.  $146^0$ ; bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt das Keton: Pyrrolyglyoxylsäure  $C_4H_3NH.CO.COOH$ , Schmp.  $75^0$  u. Z. Pyrrolydimethyldiketon  $C_4H_2NH(COCH_3)_2$ , Schmp.  $162^0$ , giebt bei der Oxydation Carbopyrrolyglyoxylsäure  $C_4H_2NH(COOH)COCOOH$ . **Dipyrrolyketon**  $CO(C_4H_3NH)_2$ , Schmp.  $100^0$ , entsteht neben Pyrrolypyrrol  $C_4H_3NH.CONC_4H_4$ , Schmp.  $63^0$ , durch Erhitzen von n-Carbonylpyrrol (S. 455).

6. Pyrrolcarbonsäuren: Die Pyrrolcarbonsäuren gleichen den Phenolcarbonsäuren (S. 214) und entstehen nach ganz ähnlichen Reaktionen wie diese: 1) durch Oxydation der homologen Pyrrole beim Schmelzen mit Kali; 2) Einwirkung von  $CO_2$  auf Pyrrolkalium:  $C_4H_4NK + CO_2 = C_4H_3(CO_2K)NH$ ; 3) aus Pyrrolen mit Tetrachlorkohlenstoff und alkohol. Kali.

Synthetisch werden die Ester der homologen Pyrrolcarbonsäuren gewonnen: 4) aus  $\gamma$ -Diketocarbon- und -dicarbonsäureestern mit alkohol. Ammoniak; das  $NH_3$  kann hierbei ersetzt werden durch primäre Amine, Amidosäuren, Hydroxylamin, Phenylhydrazin ( $R=H, CH_3, OH, NHC_6H_5, CH_2COOH$  u. s. f.):



5) Durch Reduction eines Gemisches von Isonitrosoacetessigester mit Acetessigester (ähnliche Reaktionen: B. 26, R. 597; 27, R. 586):



Beim Erhitzen spalten die Pyrrolocarbonsäuren leicht  $\text{CO}_2$  ab und gehen in die entsprechenden Pyrrole über.

$\alpha$ -Pyrrolocarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_3\text{NH.COOH}$ , Schmp.  $192^\circ$  u. Z., entsteht in Form ihres Amids, Schmp.  $176^\circ$ , neben Pyrrol bei der Destillation von schleim-saurem Ammoniak. Ein cyclisches Doppelsäureamid (I, 353) der  $\alpha$ -Pyrrolocarbonsäure ist das Pyrocoll  $\text{co} \begin{smallmatrix} \text{NC}_4\text{H}_3 \\ \text{C}_4\text{H}_3\text{N} \end{smallmatrix} \text{co}$ , Schmp.  $268^\circ$ , das bei der Destillation von Leim ( $\kappa\acute{o}\lambda\lambda\alpha$ ) gebildet wird, und auch beim Erwärmen von  $\alpha$ -Pyrrolocarbonsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Durch Erhitzen mit  $\text{PCl}_5$  wird ein Perchlorid des Pyrocolls  $(\text{C}_4\text{Cl}_3\text{NCO})_2$  erhalten, das unter Aufnahme von 8 weiteren Chloratomen in das Chlorid  $(\text{C}_4\text{Cl}_7\text{NCO})_2$  übergeht; letzteres giebt bei der Reduction Tetrachlorpyrrol (S. 456).

$\beta$ -Pyrrolocarbonsäure, Schmp.  $162^\circ$ , aus  $\beta$ -Methylpyrrol durch schnell-zendes Kali.

**Methylpyrrolocarbonsäuren**  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{NH.COOH}$ ,  $\alpha$ -Säure Schmp.  $169^\circ$ ,  $\beta$ -Säure Schmp.  $142^\circ$ .  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethylpyrrol- $\beta$ -carbonsäure  $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{NH.COOH}$ , Schmp.  $118^\circ$ ; ihr Ester entsteht aus der entsprechenden Dicarbonestersäure durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung.  $\alpha, \alpha_1$ -Diphenylpyrrolocarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH.COOH}$ , Schmp.  $261^\circ$ , aus Phenacylbenzoylessigester  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO.CH}(\text{CO}_2\text{R}).\text{CH}_2.\text{CO.C}_6\text{H}_5$  (S. 379).  $\alpha, \alpha_1$ -Pyrroldicarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_2\text{NH}(\text{COOH})_2$ , aus Carbopyrrolglyoxylsäure (S. 457), zerfällt bei  $200^\circ$  in Kohlendioxyd und Pyrrol.  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethyl- $\beta, \beta_1$ -pyrroldicarbonsäure  $\text{C}_4(\text{CH}_3)_2\text{NH}(\text{COOH})_2$ , aus Diacetbernsteinsäureester, zerfällt bei  $251^\circ$  in  $2\text{CO}_2$  und  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethylpyrrol.  $\alpha, \beta_1$ -Dimethyl- $\beta, \alpha_1$ -pyrroldicarbonsäure, aus Acetessigester mit Isonitrosoacetessigester (S. 457), zerfällt bei  $197^\circ$  in  $2\text{CO}_2$  und  $\alpha, \beta_1$ -Dimethylpyrrol.

Beim Erhitzen von Pyrrol mit Phtalsäureanhydrid entsteht Pyrrolen-phthalid (B. 19, 2201), dessen Formel vielleicht der des Pyrocolls analog ist:  $\text{co} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{c} \begin{smallmatrix} \text{C}_4\text{H}_3\text{N} \\ \text{NC}_4\text{H}_3 \end{smallmatrix} \text{c} \begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{co}$ .

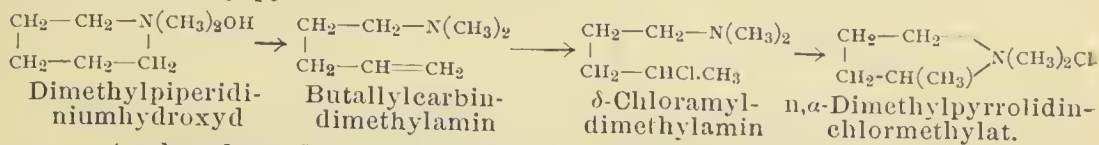
**Hydropyrrol-derivate:** Bei der Reduction des Pyrrols entsteht durch Aufnahme zweier H-Atome zunächst Dihydropyrrol oder Pyrrolin  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$  (I, 308), durch weitere Addition Tetrahydropyrrol oder Pyrrolidin  $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}$ . Durch diese Wasserstoffaufnahme wird die Natur des Pyrrols wesentlich verändert. Während Pyrrol nur eine ganz schwache Base ist, zeigt das Pyrrolin und in noch höherem Grade das Pyrrolidin, die stark basischen Eigenschaften der secundären Amine der Fettreihe.

**Pyrrolin**  $\begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2--\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{N}^\text{H}$  ist eine in Wasser lösliche ammoniakähnlich riechende Flüssigkeit, die bei  $91^\circ$  siedet. Als secundäre Base giebt es mit Säuren beständige Salze, mit salpetriger Säure ein Nitrosamin  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N.NO}$ , Schmp.  $38^\circ$ , mit Jodmethyl ein Dimethylammoniumjodid  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$  u. s. w.  $n$ -Methylpyrrolin  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N.CH}_3$ , Sdep.  $80^\circ$ , wird durch Reduction von Methylpyrrol gewonnen.

**Pyrrolidin, Tetramethylenimin**  $\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{N}^\text{H}$ , sowie dessen Homologe sind bereits im Anschluss an die Fettkörper (cycl. Alkylenimide I, 308) abgehandelt worden. Ausser den dort aufgeführten Bildungsweisen ist hier noch eine zu erwähnen, welche einen Uebergang des sechsgliedrigen Piperidinrings in den fünfgliedrigen Ring des Pyrrolidins darstellt. Piperidin oder Pentamethylenimin (s. d. u. I, 308) giebt mit Jodalkyl Dimethyl-



piperidiniumjodid, dessen Hydroxyd bei der Destillation in einen Körper mit offener Kette, das *Butallylcarbindimethylamin* übergeht; das HCl-Additionsproduct des letzteren lagert sich leicht um in das Chlormethylat des *n,α-Dimethylpyrrolidins*:



Auch andere, dem Butallylcarbindimethylamin analog constituirte ungesättigte Amine können durch HCl in Pyrrolidinbasen übergeführt werden (Merling, A. **264**, 310; **278**, 1). *n*-Methylpyrrolidin  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}\cdot\text{CH}_3$ , Sdep. 81–83°, ist identisch mit der durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus Hygrinsäure oder *n*-Methylpyrrolidincarbonsäure erhaltenen Base (B. **28**, 578).  $\alpha,\beta$ -Pyridyl-*n*-methylpyrrolidin ist sehr wahrscheinlich das Alkaloid Nicotin (s. d.).

Ketopyrrolidine oder Pyrrolidone sind die Lactame der  $\gamma$ -Amidosäuren, wie Butyrolactam, Pyrrolidon  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$ , welche ebenfalls bereits bei den Fettkörpern beschrieben wurden (Lactame I, 355). Diketopyrrolidine sind die Imide der Bernsteinsäurereihe, wie Succinimid  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NH}$  (I, 440). Ein Triketopyrrolidin ist das Anil der Oxalessigsäure: Xanthoxalanil  $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{CO} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} \text{NC}_6\text{H}_5$  (B. **24**, 1252).

### Condensirte Kerne der Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolgruppe.

Indem je zwei benachbarte C-Atome eines Furfuran-, Thiophen- oder Pyrrolkerns noch an der Bildung eines Benzol-, Naphtalin-kernes u. s. f. theilnehmen entstehen condensirte Kerne, welche zu den einfachen heterocyclischen Ringen in derselben Beziehung stehen wie condensirte Kerne der Naphtalin-, Phenanthren-, Anthracengruppe zum Benzol; vom Furfuran, Thiophen und Pyrrol leiten sich folgende Reihen von condensirten Kernen ab:



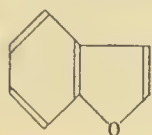
Furfuran



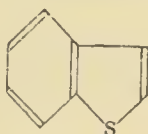
Thiophen



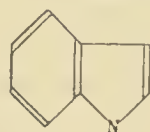
Pyrrol



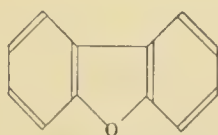
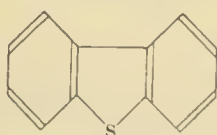
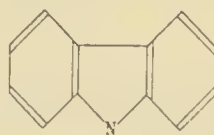
Benzofurfuran, Cumaron



Benzothiophen

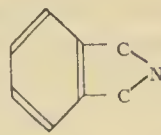
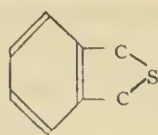
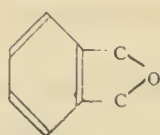


Benzopyrrol, Indol


 Dibenzofurfuran,  
Diphenylenoxyd

 Dibenzothiophen,  
Diphenylensulfid

 Dibenzopyrrol; Diphenylen-  
imid, Carbazol.



Für die dicyclischen Kerne sind stellungsisomere Combinationen möglich:



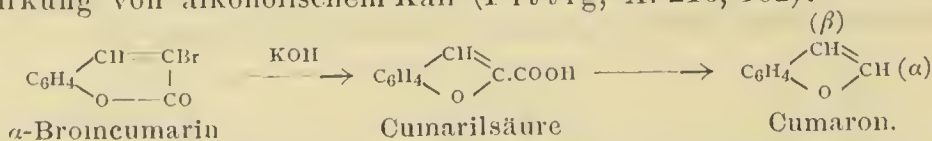
die als Isobenzofurfuran, Isobenzothiophen und Isobenzopyrrol oder Isoindol bezeichnet werden. Von diesen hypothetischen Stammkernen kann man eine Reihe von Substanzen ableiten, welche im Anschluss an Körper mit offenen Ketten bereits früher besprochen wurden. Auf das Isobenzofurfuran zu beziehen sind: *Tetrachlorxylylenoxyd* (S. 226), *Phthalid* (S. 227), *Phthalsäureanhydrid* (S. 234); auf das Isobenzothiophen: *Xylylensulfid* (S. 226), *Thiophthalid* (S. 228), *Thiophthalsäureanhydrid* (S. 234); auf das Isoindol: *Xylylenimid* (S. 226), *Phthalidin* (S. 228), *Phthalimid* (S. 234). Auf das Isoindol ist ferner das aus Phthalazin (s. d.) gewonnene *Methylisoindol*  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix}\text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{CH}_3)\end{smallmatrix}\rangle\text{N}$  zurückzuführen (B. 26, 710).

Auch solche condensirte Kerne, in denen zwei heterocyclische Ringe zugleich an der Bildung eines Benzolkerns theilnehmen, sind bekannt, z. B. Benzodifurfuran-, Benzodipyrrolderivate (S. 461).

Als Stammglieder wichtiger Gruppen sind *Cumaron* und vor allem *Indol*, die Muttersubstanz des Indigo, hervorzuheben, welche im Verein mit dem Benzothiophen zunächst abgehandelt werden. Daran schliessen sich die Gruppen der Dibenzoverbindungen: das Diphenylenoxyd, Diphenylsulfid und Carbazol.

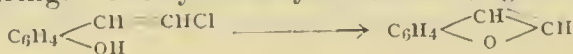
### 5. Benzofurfuran- oder Cumarongruppe.

Die Cumaronverbindungen haben ihren Namen wegen ihrer Entstehung 1) aus Cumarindibromiden oder  $\alpha$ -Bromcumarinen (S. 277) durch Einwirkung von alkoholischem Kali (Fittig, A. 216, 162):

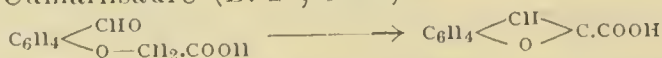


In gleicher Weise reagiren andere Cumarine wie Umbelliferon, Aesculetin, Daphnetin (S. 280); intermediär entstehen hierbei jedenfalls  $\alpha$ -Brom-o-oxyzimmtsäure und deren Homologe, welche unter HBr-Abspaltung den Cumaronring bilden.

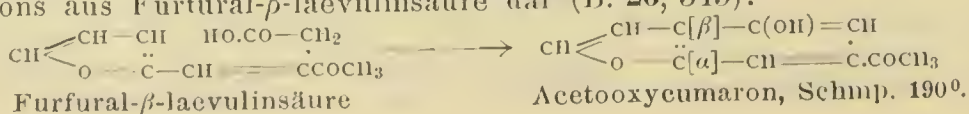
2) Aehnlich schliessen sich andere o-Disubstitutionsproducte des Benzols zum Cumaronring. o-Oxychlorstyrol (S. 263) giebt mit Kali Cumaron (B. 26, R. 678):



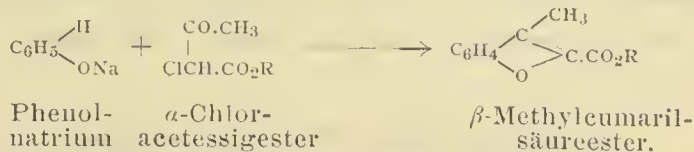
3) Aldehydphenoxyessigsäure (S. 210) bildet beim Erwärmen mit Natriumacetat Cumarilsäure (B. 17, 3000):



4) Eine Benzolringbildung stellt dagegen die Synthese des Acetooxycumarons aus Furfural- $\beta$ -laevulinsäure dar (B. 26, 345):



5) Aehnlich wie die Cumarine aus Phenol und Aepfelsäure oder Acetessigester (S. 275) entstehen Cumarone aus den Natriumsalzen von Phenolen mit  $\alpha$ -Chloracetessigester (Hantzsch, B. **19**, 1291):



Aus Resorcin mit 2 Mol. des Esters entsteht ein *Benzodifurfuran*-, aus Pyrogallol mit 3 Mol. Ester ein *Benzotrifurfuran*derivat, aus Naphtol ein *Naphtofurfuran*derivat.

Eine ganz ähnliche Reaction ist die Entstehung von Cumaron- und Benzodifurfuranderivaten aus Chinonen und gechlorten Chinonen, wie Chloranil beim Erhitzen mit Acetessigester (J. pr. Ch. **45**, 67; A. **283**, 245).

Cumaron  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$ , Sdep.  $169^\circ$ , durch Destillation von Cumarilsäure mit Kalk, aus o-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol, sowie auch aus Steinkohlentheer (B. **23**, 78) gewonnen, wird durch conc. Säuren leicht verharzt; mit Brom giebt es ein Dibromid  $\text{C}_8\text{H}_6\text{Br}_2\text{O}$ , Schmp.  $88^\circ$ , durch Reduction mit Natrium und Alkohol entsteht Dihydrocumaron  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ , Sdep.  $189^\circ$ , neben Aethylphenol (B. **25**, 2409).

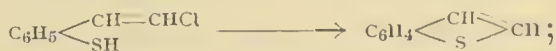
$\beta$ -Methyleumaron  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{O}$ , Sdep.  $189^\circ$ , entsteht aus Methyleumarilsäure,  $\alpha,\beta$ -Dimethyleumaron, Sdep.  $210^\circ$ , aus Dimethyleumarilsäure.

$\alpha$ -Cumarilsäure  $\text{C}_9\text{H}_5\text{O.COOH}$ , Schmp.  $190^\circ$ , aus  $\alpha$ -Bromecumarin (s. o.) giebt durch Reduction Hydroecumarilsäure (S. 248).  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -cumarilsäure, Schmp.  $189^\circ$ , Ester, Schmp.  $51^\circ$ , entsteht nach Bildungsweise 5), 1,2,4-Trichlor-3-oxy- $\beta$ -methyleumarilsäure  $\text{C}_6\text{Cl}_3(\text{OH}) \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C.CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $258^\circ$ , aus Chloranil und Acetessigester.

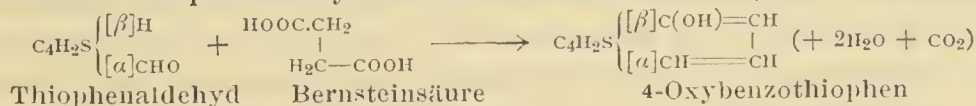
Benzodimethyldifurfurandicarbonsäureester  $\text{CO}_2\text{R.C} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_3)\text{C} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{C}(\text{CH}_3) \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C.CO}_2\text{R}$  aus Resorcin und Chloracetessigester,  $\alpha$ -Verbindg., Schmp.  $186^\circ$ ,  $\beta$ -Verbindung, Schmp.  $141^\circ$ ; Benzotrimethyltrifurfurantricarbonsäureester  $\text{C}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{C.CH}_3 \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C.CO}_2\text{R} \bigg\}_3$  Schmp.  $297^\circ$  u. Z., ebenso aus Phloroglucin. Naphtomethylfurfurancarbonsäureester  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \begin{array}{l} \diagup \text{C.CH}_3 \\ \diagdown \text{O} \end{array} \text{C.CO}_2\text{R}$  Schmp.  $110^\circ$ , aus  $\alpha$ -Naphtol und Chloracetessigester.

## 6. Benzothiophengruppe.

Analog wie Cumaron aus o-Oxy- $\omega$ -chlorstyrol bildet sich Benzothiophen aus dem nur in Form seines Xanthogensäureesters isolirten  $\alpha$ -Sulphydryl- $\omega$ -chlorstyrol (B. **26**, 2809):



ähnlich wie Acetoxycumaron aus dem Condensationsproduct von Furfurol und Laevulinsäure (S. 460) bildet sich Oxybenzothiophen durch Condensation von Thiophenalddehyd mit Bernsteinsäure (B. **19**, 1619):



Benzothiophen, Thionaphten  $\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ , Schmp.  $31^\circ$ , riecht Naphtalinähnlich. 4-Oxybenzothiophen  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{OH})\text{S}$ , Schmp.  $72^\circ$ , gleicht in seinem Verhalten dem  $\alpha$ -Naphtol.



Aus zwei Thiophenkernen, denen zwei C-Glieder gemeinsam sind, besteht das

**Thiophthen**  $C_6H_4S_2 = \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \text{C} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \qquad \parallel \\ \text{CH} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \text{---} \text{S} \text{---} \text{CH} \end{array}$ , Sdep. 225<sup>0</sup>, welches aus Citronensäure durch Erhitzen mit  $P_2S_3$  gebildet wird (B. 19, 2444).

## 7. Benzopyrrol oder Indolgruppe.

Die wichtigsten der hierher gehörigen Substanzen wurden aus dem *Indigoblau* erhalten, zu dem die Indolkörper in naher genetischer Beziehung stehen. Als Abkömmlinge des Pyrrols zeigen das Indol und namentlich die Methylindole die meisten Reactionen des Pyrrols (B. 19, 2988). Durch Ringspaltung werden die Indolkörper meist in Orthoamidosäuren des Benzols übergeführt. Die Erkenntnis der Constitution des Indols und seiner Abkömmlinge und ihrer Beziehungen zu Indigo beruhen wesentlich auf den Untersuchungen von A. v. Baeyer (S. 470).

**Indol**  $C_8H_7N = C_6H_4 \begin{array}{c} (\beta) \\ \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \text{CH} (\alpha)$ , Schmp. 52<sup>0</sup>, Sdep. 245<sup>0</sup> u. Z., wird

erhalten 1) durch Destillation sauerstoffhaltiger Abkömmlinge, wie Oxindol (S. 467), Indigoblau (S. 469), mit Zinkstaub; 2) durch Condensation aus verschiedenen o-Amidosubstitutionsproducten des Benzols oder o-Nitrokörpern durch Reduction, so aus o-*Amidochlorstyrol* (S. 262) mit Natriumalkoholat:  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \text{CHCl} \rightarrow C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \text{CH}$  analog dem Cumaron (S. 460) und Benzothiophen (S. 461); ferner aus o-*Nitrophenylacetaldehyd* oder o-*Nitrozimmtsäure* durch Reduction:  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHO} \\ \text{N} \end{array} \rightarrow C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \text{CH}$ ; ganz ähnlich verläuft wahrscheinlich auch die Bildung des Indols aus *Phenylglycocol*  $C_6H_2NH.CH_2.COOH$  und Calciumformiat (B. 23, R. 654), indem sich aus dem Phenylglycocol zunächst durch Wanderung des  $CH_2.COOH$ -Restes o-Amidophenylessigsäure bildet. 3) Auf Orthocondensation beruhen ferner die pyrogenen Bildungen des Indols aus alkylirten Anilinen, Tetrahydrochinolin, und besonders reichlich aus *Cumidin* bei der Destillation durch glühende Röhren.

4) Schliesslich entsteht Indol (neben Skatol, s. d.) aus *Albuminaten* bei der Pankreasfäulnis (Darstellungsmethode) oder dem Schmelzen mit Kali.

**Verhalten:** Indol krystallisiert aus Wasser in glänzenden Blättchen, riecht eigenthümlich, dem Naphtylamin ähnlich und ist mit  $H_2O$ -Dämpfen flüchtig. Die Dampfdichte im luftverdünnten Raum entspricht der Formel  $C_8H_7N$ . Die Lösungen sowohl wie der Dampf färben einen mit Salzsäure und Alkohol befeuchteten Fichtenspahn kirschroth (vgl. Pyrrol S. 454). Das Indol zeigt nur schwach basische Eigenschaften und wird durch Säuren leicht verharzt. Mit Pikrinsäure bildet es eine in rothen Nadeln krystallisirende Verbindung.

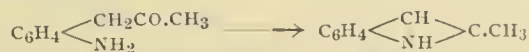
Die Substituenten des Indols im Pyrrolring werden mit  $\alpha$ -,  $\beta$ -, n-, oder Py(1,2,3), im Benzolring mit 1,2,3,4 oder Bz(1,2,3,4) bezeichnet (A. 236, 121).



n-Nitrosoindol  $C_7H_6N.NO$ , Schmp.  $172^0$ , aus Indol und Natriumnitrit, besitzt wahrscheinlich die verdoppelte Formel (Ch. C. 1891, II, 62). Verschiedene Acetylindole entstehen beim Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid (B. **23**, 1359, 2296).

**Homologe Indole:** Homologe Indole entstehen:

1) Aehnlich dem Indol aus o-Amidoverbindungen der Benzolreihe durch Ringschluss:

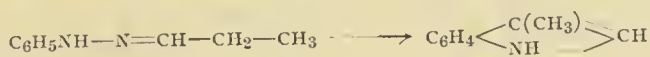


o-Amidobenzylmethylketon       $\alpha$ -Methylindol.

ähnlich entsteht aus o-Amidodesoxybenzoin (S. 370):  $\alpha$ -Phenylindol, aus o-Methylamido- $\omega$ -chlorstyrol: n-Methylindol.

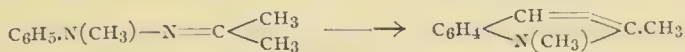
2) Durch Erhitzen von Anilinen mit Verbindungen, welche die Gruppe,  $CO.CHCl$  enthalten; aus Anilin mit Chloraceton entsteht so  $\alpha$ -Methylindol, mit Acethophenonbromid:  $\alpha$ -Phenylindol, mit  $\beta$ -Bromlaevulinsäure unter gleichzeitiger  $CO_2$ -Abspaltung:  $\alpha,\beta$ -Diphenylindol; über den Verlauf dieser Reaktion, welche in Parallele steht mit der sog. *Chinaldinsynthese* (s. d.) vgl. B. **25**, 2860; **26**, 1336, 2638.

3) Eine bemerkenswerthe Reaction ist die Bildung von Alkylindolen durch Condensation der Phenylhydrazone von Aldehyden, Ketone und  $\alpha$ -Ketonsäuren unter  $NH_3$ -Abspaltung beim Erhitzen mit Salzsäure oder Chlorzink (E. Fischer, B. **19**, 1563; **22**, R. 14):



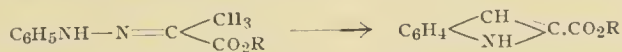
Propyldenphenylhydrazon

$\beta$ -Methylindol



Aceton-phenylmethylhydrazon

n- $\alpha$ -Dimethylindol



Phenylhydrazonbrenztraubensäureester (S. 110)

$\alpha$ -Indolcarbonsäureester

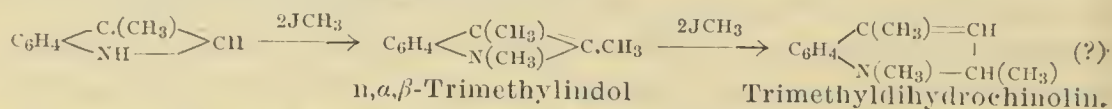
Besonders leicht reagirt Brenztraubensäure mit as-Alkylphenylhydrazinen beim Erwärmen mit verd.  $HCl$ ,  $SO_4H_2$  oder  $PO_4H_3$  unter Bildung von n-Alkylindolcarbonsäuren. Die Phenylhydrazone von  $\beta$ -Ketonen, wie Acetessigester u. a., geben meist Pyrazolone (S. 478), einige bilden beim Erhitzen mit conc.  $SO_4H_2$  auch Indolderivate (B. **27**, R. 793), besonders die as-Alkylphenylhydrazone.

4) Polymere Alkylpyrrole (S. 456) gehen beim Stehen mit verd.  $SO_4H_2$  unter  $NH_3$ -Abgabe in alkylirte Indole über, z. B. giebt Tetramethyldipyrrol  $\alpha,\beta,2,3$ -Tetramethylindol.

Verhalten: Die im Pyrrolkerne substituirten Alkylindole besitzen meist fäkalartigen Geruch und sind unzersetzt destillirbar; die Phenylindole sind nicht flüchtig und geruchlos. Gegen Säuren sind die homologen Indole beständiger als das Indol, aus den Lösungen in conc. Säuren werden sie durch Wasser wieder gefällt. Mit Pikrinsäure bilden sie in rothen Nadeln krystallisirende Ver-

bindungen. Die meisten Indole mit Ausnahme der  $\alpha,\beta$ -Dialkylindole (sowie der Indolcarbonsäuren) geben die Fichtenspahnreaction. Beim Schmelzen mit Kali geben die Alkylindole, gleich den Alkylpyrrolen, Indolcarbonsäuren. Auch mit Säureanhydriden, Diazobenzolsalzen u. s. w. reagieren die Indole wie die Pyrrole (S. 457), indem H-Atome des Pyrrolkerns durch die Acidyl-, Diazogruppe u. s. w. ersetzt werden mit Benzoylchlorid und  $\text{ZnCl}_2$  erhitzt bilden verschiedene Indole fuchsinähnliche Farbstoffe, *Rosindole* genannt (B. 20, 815).

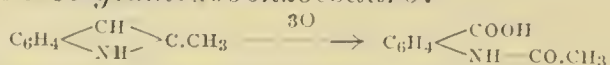
Bemerkenswerth ist die dem Uebergang von Pyrrol- in Pyridinderivate ähnliche Umwandlung des Indols und der Methylindole in Chinolinderivate beim Erhitzen mit Jodalkylen; der Pyrrolring des Indols wird dabei zunächst alkylirt, worauf sich ein C-Atom in denselben einschleibt; so entsteht aus Indol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methylindol, mit Jodmethyl bei 130°: *n,a,\gamma*-Trimethyldihydrochinolin:



Die Reaction ist umkehrbar, indem das Jodhydrat des Trimethyldihydrochinolins beim Erhitzen im  $\text{CO}_2$ -Strom unter Abspaltung von Jodmethyl wieder *n,a,\beta*-Trimethylindol liefert (B. 26, 1811; 27, 3078). Auch durch Chloroform und Natriumalkoholat kann die Umwandlung der Indole in Chinoline bewirkt werden (B. 21, 1940).

*n*-Methylindol  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N} \cdot \text{CH}_3$ , Sdep. 239°, *n*-Aethylindol, Sdep. 247°, *n*-Allylindol, Sdep. 252° (B. 26, 2174), *n*-Phenylindol  $\text{C}_8\text{H}_6\text{NC}_6\text{H}_5$  sind aus ihren Carbonsäuren durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung erhalten worden. *n*-Methyl- und *n*-Aethylindol werden durch Brom und Natronlauge zu *Methyl*- und *Aethyl- $\gamma$ -isatin* (S. 468) oxydirt.

$\alpha$ -Methylindol, Methylketol  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NH}$ , Schmp. 59°, aus *o*-Amidobenzylmethylketon, aus Acetonphenylhydrazon u. a. m. (s. o.), gleicht im Geruch und Verhalten dem Indol. Durch Kalischmelze bildet es  $\alpha$ -Indolcarbonsäure, durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ -Lösung entsteht unter Spaltung des Pyrrolrings *o*-Acetylamidobenzoësäure:



$\beta$ -Methylindol, Skatol  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{NH}$ , Schmp. 95°, Sdep. 265°, findet sich neben wenig Indol in den menschlichen Fäces, entsteht bei der Fäulniss oder Kalischmelze von Eiweissstoffen, und wird am leichtesten synthetisch aus Propylidenphenylhydrazon (s. o.) gewonnen. Geruch intensiv fäkalartig. *n,a,\beta*-Trimethylindol, Sdep. 280° (s. o.).  $\alpha,\beta,2,3$ -Tetramethylindol  $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2: [\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{NH}]$ , Schmp. 285° u. Z. (B. 22, 1924), aus Tetramethyldipyrrol (S. 456).  $\alpha$ -Phenylindol  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}$ , Schmp. 187°, wird aus Acetonphenonphenylhydrazon, aus *o*-Nitrodesoxybenzoïn, aus Bromacetophenon und Anilin (s. o.), ferner durch Umlagerung von  $\beta$ -Phenylindol  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}$ , Schmp. 89°, beim Erhitzen mit Chlorzink auf 170° erhalten (B. 21, 1811); ähnliche Umlagerungen zeigen auch verschiedene Methylphenylindole (B. 22, R. 672).  $\alpha$ -Thiénylindol, Schmp. 162°,  $\alpha$ -Naphtylindol, Schmp. 196°, entstehen aus den Phenylhydrazonen des Naphtyl- und Thiénylmethylketons (B. 26, R. 44).

2. Chlorsubstitutionsproducte der Indole entstehen aus den sauerstoffhaltigen Abkömmlingen mit  $\text{PCl}_5$ , z. B.  $\alpha,\beta$ -Dichlorindol  $\text{C}_8\text{H}_4\text{Cl}_2\text{NH}$ , Schmp. 104°, aus Oxindol (S. 467).



3. Sulfosäuren der Indole, welche die Sulfogruppe im Pyrrolkern enthalten, sind synthetisch aus Methyl- und Aethylanilin durch Condensation mit *Glyoxalbisulfid* (I, 314) dargestellt worden (B. **27**, 3258):

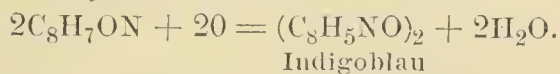
*n*-Methylindol- $\alpha$ -sulfosäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} \text{C}_2\text{SO}_3\text{H}$  geht beim Kochen mit Salzsäure, unter Abspaltung von  $\text{SO}_2$ , leicht in *n*-Methyloxindol (S. 467) über. Wie die Alkylaniline reagieren auch die Naphtylamine und alkylirten Naphtylamine mit Glyoxalbisulfid.

4. Indolecarbonsäuren: Carbonsäuren der Indole entstehen ausser 1) nach der synthetischen Bildungsweise aus den Phenylhydrazonen der Brenztraubensäuren (S. 463) nach ganz ähnlichen Reactionen, wie die Pyrrolcarbonsäuren; 2) durch Erhitzen der Indole mit Na und  $\text{CO}_2$ ; 3) durch Schmelzen der Alkylindole mit Kali (B. **21**, 1925). Beim Erhitzen für sich oder mit Kalk zerfallen die Indolecarbonsäuren in  $\text{CO}_2$  und Indole.

$\alpha$ -Indolecarbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $200^\circ$  u. Z., aus Brenztraubensäurephenylhydrazon, aus  $\alpha$ -Methylindol durch Kalischmelze, sowie aus *Tetrahydrocarbazol* (S. 474) durch Schmelzen mit Kali; beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildet  $\alpha$ -Indolecarbonsäure ein dem *Pyrocoll* (S. 458) analoges Imidanhydrid (B. **22**, 2503).  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ -indolecarbonsäure, Skatolcarbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $165^\circ$ , entsteht bei der Fäulniss von Eiweissstoffen neben Skatolessigsäure  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $134^\circ$  (B. **22**, R. 701).

$\beta$ -Indolecarbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp.  $218^\circ$  u. Z., aus Skatol durch Kalischmelze und aus Indol mit  $\text{CO}_2$  und Na, bilden kein Imidanhydrid (B. **23**, 2296). *n*, $\alpha$ -Dimethylindol- $\beta$ -carbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \alpha \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{N} \begin{smallmatrix} \beta \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{COOH}$ , Schmp.  $200^\circ$ , aus Acetessigestermethylphenylhydrazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} \begin{smallmatrix} \alpha \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{N}:\text{C} \begin{smallmatrix} \beta \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{CO}_2\text{R}$ .

5. Oxyindolderivate: **Indoxyl**,  $\beta$ -Oxyindol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CH}_3$ , aus Indoxylsäure durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, sowie aus Indigoblau beim Schmelzen mit Kali unter Luftabschluss (B. **26**, 225) gewonnen, ist ein in Wasser mit gelber Fluorescenz lösliches Oel, wenig beständig und leicht verharzend. In conc. Salzsäure löst es sich mit rother Farbe. In alkalischer Lösung oxydirt es sich durch den Sauerstoff der Luft sehr bald zu *Indigoblau*; schneller erfolgt die Oxydation durch Eisenchlorid:

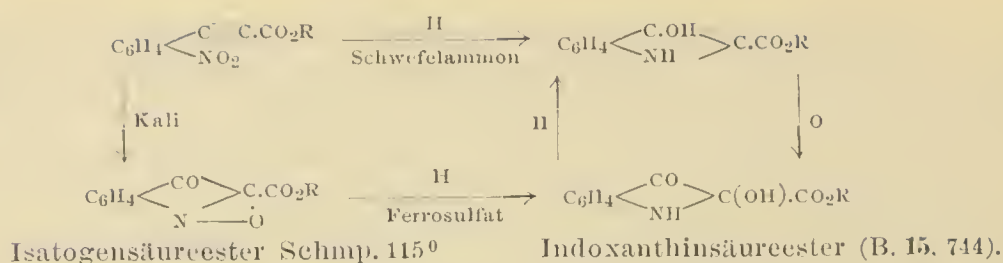


Beim Erwärmen mit Kaliumpyrosulfat bildet Indoxyl das Kaliumsalz der **Indoxylschwefelsäure**  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}.\text{O}.\text{SO}_3\text{K}$ , welches sich auch im Harn der Pflanzenfresser, bes. nach Eingabe von Indol findet (*Harnindican*); beim Erwärmen mit Säuren zerfällt das Salz unter Rückbildung von Indoxyl, welches in der Kälte mit etwas  $\text{FeCl}_3$  versetzt Indigoblau bildet (Nachweis von Indoxylschwefelsäure im Harn).

Eine Carbonsäure des Indoxyls ist die

**Indoxylsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}.\text{COOH}$ , Schmp.  $123^\circ$  u. Z.; sie entsteht durch Schmelzen mit Aetznatron (B. **17**, 976) aus ihrem Aethylester, welcher durch Reduction mit Schwefelammon aus *o*-Nitrophenylpropionlsäureester (S. 281) oder dessen Umlagerungsprodukt dem Isatogensäureester, sich bildet; als Zwischenglied dieser Reaction ist der Indoxanthinsäureester zu betrachten, den man auch durch Oxydation aus Indoxylsäureester erhalten kann:





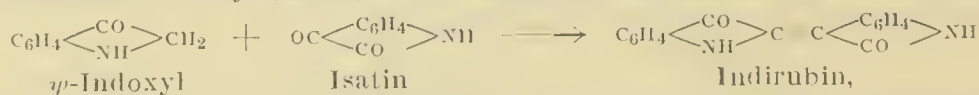
Beim Erwärmen mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  entsteht aus Indoxylsäureester quantitativ *Indigosulfosäure* (S. 472).

Der Phenolcharakter des Indoxylsäureesters zeigt sich in seiner Löslichkeit in Alkalien, aus den Lösungen wird er durch  $\text{CO}_2$  wieder abgeschieden; Jodaethyl bildet mit den Salzen des Indoxylsäureesters *Aethyl-indoxylsäureester*  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{R}$ , der beim Verseifen mit Baryt *Aethyl-indoxylsäure*, Schmp.  $160^0$  giebt; diese Säure spaltet beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab und bildet *Aethylindoxyl*  $\text{C}_8\text{H}_6(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}$ , das im Geruch und Verhalten dem Indol gleicht; beim Erwärmen mit  $\text{HCl}$  giebt Aethylindoxylsäure *Indoxyl*, bei Einwirkung von salpetriger Säure *Pseudoisatoxim* (S. 468).

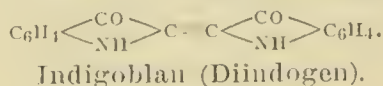
Bei manchen Reactionen liefert Indoxyl, sowie die Indoxylsäure, Producte, die sich von einem dem Indoxyl isomeren *Pseudoindoxyl* oder *Dihydro- $\beta$ -ketoindol* ableiten, so dass man annehmen muss, dass sich in diesen Fällen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}$  in  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}_2$  umlagert (vgl. Dihydroresorcin S. 293, Phloroglucin S. 153 u. a.). In der letzteren Form reagiren Indoxyl und Indoxylsäure mit Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren, wie Benzaldehyd, Brenztraubensäure u. s. w. unter Bildung von sog. **Indogeniden**, die 2 werthige Gruppe  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} =$  wird **Indogen** genannt (B. 16, 2197):



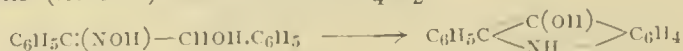
Indogenide entstehen auch aus Isatin, das man als *Indogenoxyd* auffassen kann, mit Benzolkohlenwasserstoffen (S. 468). Bei Einwirkung von Isatin auf Indoxyl (B. 17, 976) entsteht das Indogenid *Indirubin* (S. 473):



welches isomer ist mit Indigblau; letzteres entsteht durch Oxydation von Indoxyl (S. 465) und ist demnach als **Diindogen** aufzufassen:



$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxyindol  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})$ , Schmp. gegen  $175^0$ , bildet sich aus  $\alpha$ -Benzoïnoxim (S. 371) mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ :

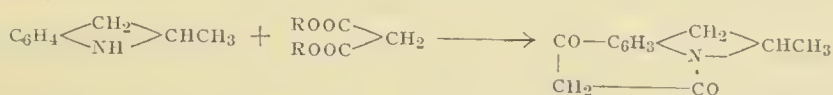


und giebt durch Reduction leicht  $\beta$ -Phenylindol (B. 28, 585).

$\beta$ -Aethoxy- $\alpha$ -methyldiol  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)$ , Schmp.  $142^0$ , aus Aethoxy-acetonphenylhydrazon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHN} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$  (B. 25, R. 417).

**Hydroindolderivate:** Ein Hydroderivat des Indols selber ist nicht bekannt, dagegen sind aus Alkylindolen durch Reduction mit Sn und Salzsäure Dihydroderivate erhalten worden; aus  $\alpha$ -Methyldiol (Methylketol)

entsteht: **Dihydromethylketol**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CHCH}_3$ , Sdep. 227°; es zeigt ein von der Muttersubstanz sehr verschiedenes Verhalten, steht in seinen Eigenschaften den *alkylierten Anilinen* nahe, und verhält sich zum Tetrahydrochinaldin (s. d.), das den sechsgliedrigen hydrirten Pyridinring mit dem Benzolring condensirt enthält, wie Aethyl- zu Propylanilin (*cyclische Homologie* vgl. B. 26, 1285). Durch Silbersulfat kann Dihydromethylketol wieder zu Methylketol oxydirt werden (B. 27, 827); mit Malonsäureester liefert Dihydromethylketol ein tricyclisches Condensationsproduct (B. 26, 1298):



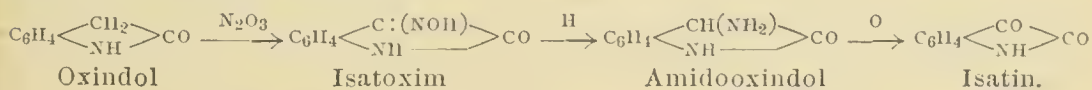
welches man auch als Derivat eines Diketotetrahydrochinolins (s. d.) auffassen kann.

**$\alpha,\alpha$ -Dimethyldihydroindol**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2$ , Sdp. 210° entsteht glatt durch Destillation von o-Isopropylamidobenzylalkohol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2.\text{OH} \\ \text{NH.CH}(\text{CH}_3)_2 \end{smallmatrix}$ .

Sauerstoffhaltige Dihydroindolabkömmlinge sind die Anhydride oder Lactame einiger o-Amidosäuren des Benzols, die als solche bereits früher beschrieben worden sind, indessen wegen ihrer nahen Beziehungen zum Indol hier im Zusammenhang aufgeführt werden; es sind dies 1) Lactam der o-Amidophenyllessigsäure, **Oxindol** oder  **$\alpha$ -Ketodihydroindol** ( **$\beta$ -Ketodihydroindol** ist das oben besprochene hypothetische  $\psi$ -Indoxyl). 2) Lactam der o-Amidomandelsäure, **Dioxindol** oder  **$\alpha$ -Keto- $\beta$ -oxydihydroindol**. 3) Lactam (oder Lactim) der o-Amidobenzoylameisensäure, **Isatin** oder  **$\alpha,\beta$ -Diketodihydroindol**.

Diese Körper gehen leicht durch Reduction bez. Oxydation in einander über:

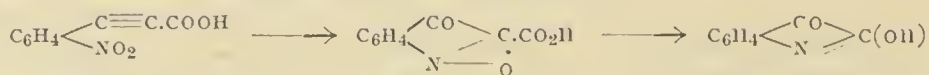
1. **Oxindol**  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ , Eigenschaften vgl. S. 206, ist zuerst durch Reduction von Dioxindol erhalten worden und oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft bald wieder zu diesem; es reducirt daher ammoniakalische Silberlösung. Mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  bildet es Isatoxim (S. 468), letzteres wird durch Reduction in **Amidooxindol** und dieses durch Oxydation in **Isatin** verwandelt:



2. **Dioxindol**  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH.OH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$ , Eigenschaften S. 246, erhält man leicht durch Reduction von Isatin mit Zinkstaub und HCl, durch Oxydation wird es wieder in Isatin und Isatid (S. 468) verwandelt. Auch durch Reduction von Indigo wird Dioxindol erhalten.

3. **Isatin**  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2 = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CO}$  oder  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C.OH}$ , Eigenschaften S. 254; von den Bildungsweisen des Isatins sind hier hervorzuheben: 1) die Bildung aus *Indigo* durch Oxydation mit Salpetersäure (*Darstel-*

lungsmethode J. pr. Ch. **24**, 11; **25**, 434). 2) Aus *Oxindol* und *Dioxindol* durch Oxydation. 3) Aus *o*-Nitrophenylpropiolsäure durch Alkali, dabei findet zunächst Umlagerung in *Isatogensäure* statt (vgl. S. 466), welche unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung Isatin giebt:



*o*-Nitrophenylpropiolsäure

Isatogensäure

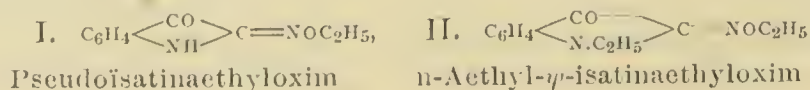
Isatin;

setzt man der alkalischen Lösung von *o*-Nitrophenylpropiolsäure noch ein Reduktionsmittel zu, so entsteht statt Isatin *Indigo* (s. u.)

Verhalten: 1) Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure entsteht *Isatosäure*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \cdot \text{COOH} \\ \text{CO} \end{array}$  (S. 204), mit Salpetersäure *Nitrosalicysäure* (S. 217), 2) durch Reduktion zunächst *Isatid*  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (mit Schwefelammon) dann *Dioxindol* und *Oxindol*. 3) Durch Chlor, Brom, Salpetersäure entstehen im Benzolkern substituierte *Chor*-, *Brom*-, *Nitroisatine*. 4)  $\text{NH}_3$  und primäre Amine bilden sog. *Imesatine* der allgemeinen Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{NR} \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ , welche durch Alkali wieder in Isatin und Amin gespalten werden; Piperidin giebt eine *Dipiperidylisatin*  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_2$ , welches in einen indigoähnlichen Farbstoff *Isatinblau* übergeführt werden kann (B. **24**, 1366). 5) Mit Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen u. s. w. condensirt sich Isatin unter Wasseraustritt. Mit Thiophen liefert es den blauen Farbstoff *Indophenin* ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{C}_4\text{H}_4\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ ); ähnliche Produkte werden auch mit Furfuran und Pyrrol gebildet (S. 444). 6) Von der Hydroxyl- oder Laktinform des Isatins, leiten sich Alkalisalze ab, aus deren Lösungen Silbernitrat *Isatinsilber*  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{OAg})\text{NO}$  fällt; letzteres giebt mit Jodalkylen O-Alkylisatine: *Methylisatin*  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{OCH}_3)\text{NO}$ , Schmp.  $102^\circ$ , *Aethylisatin*  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NO}$ , Schmp.  $88^\circ$ , welche sich wieder zu Isatin oder isatinsauren Salzen verseifen lassen. 7) Von der Keto- (Laktam oder Pseudo-) form des Isatins leiten sich ab: *n*-Methyl-*p*-isatin,  $\text{C}_6\text{H}_4:(\text{C}_3\text{O}_2\text{N} \cdot \text{CH}_3)$ , Schmp.  $134^\circ$  und *n*-Aethyl-*p*-isatin, Schmp.  $95^\circ$ , welche aus *n*-Methyl- und *n*-Aethylindol durch  $\text{NaOBr}$  (S. 464) entstehen; Aethyl-*p*-isatin entsteht auch aus Aethyl-*p*-isatinaethyloxim (s. u.). *n*-Acetyl-*p*-isatin ( $\text{C}_6\text{H}_4:(\text{C}_2\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ ) (S. 254), aus Isatin und Acetanhydrid. 8) Ebenso leiten sich vom Isatin 2 isomere *Isonitrosoverbindungen* ab: Isatoxim

und Pseudoisatoxim. Isatoxim  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{NOH} \\ \text{N} \end{array} \text{COH}$ , Schmp.  $202^\circ$  n. Z., entsteht aus

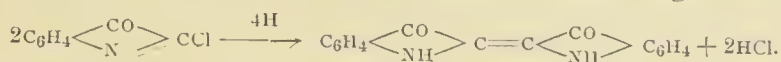
Isatin mit Hydroxylamin oder aus Oxindol mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  (S. 467) und bildet bei der Reduktion Amidooxindol das zu Isatin oxydirt werden kann; aus Aethyljodid und Isatoximsilber entsteht ein Mono- und ein Diaethyläther, welche nach dem Verseifen ebenfalls in Isatin übergeführt werden können; sie enthalten daher die Aethylgruppen an O gebunden. Pseudoisatoxim  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{NH} \end{array} \text{C} = \text{NOH}$ , Schmp.  $200^\circ$  n. Z., entsteht aus Aethylindoxylsäure mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  (S. 466), giebt mit Aethyljodid ebenfalls eine (I) Mono- und eine (II) Diaethylverbindung, von denen jedoch nur die erstere in Isatin umgewandelt werden kann, während aus der Diäthylverbindung *n*-Aethyl-*p*-isatin entsteht:





Durch Reduction von n-Aethyl-*γ*-isatinaethyloxim entsteht n-*Diaethylindigo* (S. 472 u. B. 16, 2201).

9) Beim Erwärmen von Isatin mit  $\text{PCl}_5$  in Benzollösung entsteht **Isatinchlorid**  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle_{\text{N}}\text{CCl}$ , Schmp.  $180^\circ$  u. Zers., welches sich in Aether mit blauer Farbe löst; durch Reduktion mit HJ in Eisessiglösung oder Zinkstaub wird es in *Indigoblau* übergeführt:



In gleicher Weise entstehen aus im Benzolkern substituirten Isatinen Substitutionsproducte des Indigoblaus: *Dibrom*-, *Dinitro*-, *Dimethylindigoblau*.

**Indigoblau** (*Indigotin*)  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle_{\text{NH}}\text{C}=\text{C}\langle\text{CO}\rangle_{\text{NH}}\text{C}_6\text{H}_4$  bildet den Hauptbestandtheil des käuflichen Indigo, welcher aus verschiedenen Indoferaarten (*Indigofera tinctoria*, *Anil* u. a.: China, Indien) und aus Waid (*Isatis tinctoria*: Europa) gewonnen wird. Der Indigo findet sich in diesen Pflanzen in Form von Glycosiden (Schunk: *Indican*), welche beim Stehenlassen der mit Wasser übergossenen Pflanzentheile an der Luft durch Einwirkung eines Fermentes, oder beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Abspaltung von Glucosearten in Indigoblau übergehen.

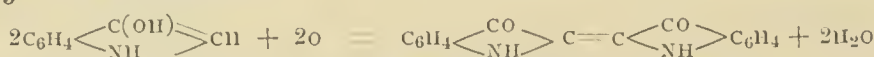
Der käufliche Indigo enthält neben Indigoblau (20–90 pct.) noch verschiedene andere wenig untersuchte Substanzen, wie *Indigoleim*, *Indigobraun*, *Indigoroth*, die durch aufeinanderfolgende Behandlung mit verdünnter Essigsäure, Kalilauge und heissem Alkohol entfernt werden können. Vortheilhafter gewinnt man reines Indigoblau, indem man den Indigo mittels Traubenzucker und Natron zu Indigoweiss reducirt, welches in Alkalien löslich ist, und darauf durch Schütteln mit Luft wieder zu Indigoblau oxydirt, welches sich dann rein abscheidet (A. 195, 305).

**Geschichte:** Der Indigo war schon im Alterthum bei den Völkern des Orients ein geschätzter Farbstoff (Dioscorides, Plinius: *Indixor*, indicum). In Europa wurde er erst nach Erschliessung des Seeweges nach Ostindien zu Beginn des 16. Jahrhunderts in der Färberei allgemeiner gebräuchlich. Heute beträgt die Production des Pflanzenindigo, hauptsächlich in Bengalen, Java, Centralamerika ungefähr 8300000 kg im Werthe von etwa 80 Millionen Mk.

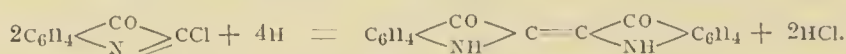
Zur Zeit der Alchymisten hat man in Europa vielfach den Indigo für ein Mineral oder Metall gehalten (vgl. Schultz: Steinkohlentheer, 2. Aufl. II, 883), vermuthlich seines kupferfarbenen Glanzes wegen. Nähere Untersuchungen der chemischen Natur des Indigo haben erst in diesem Jahrhundert stattgefunden. Die Oxydation des Indigo zu Isatin mit Salpetersäure wurde 1841 gleichzeitig von Erdmann und Laurent, die Bildung von Anilin durch Destillation mit Kali 1848 von Fritzsche beobachtet. 1865 führten Baeyer und Knop den Indigo durch Reduction in Dioxindol, Oxindol und Indol über, welches letzteres Baeyer und Emerling 1869 synthetisch aus o-Nitrozimmtsäure erhielten; als es dann Nencki 1874 gelang, Indol durch Ozon zu Indigo zu oxydiren,

war die erste Indigosynthese bewerkstelligt (vgl. dagegen Engler, B. 28, 312). 1870—78 lehrten Baeyer und seine Schüler die Constitution und Synthese des Oxindols oder o-Amidophenylessigsäurelactams, dessen Ueberführung in Isatin, sowie verschiedene Methoden zur Ueberführung von Isatin in Indigoblau kennen. Isatin erhielten 1879 Claisen und Shadwell auch aus o-Amidobenzoylameisensäure. 1880—82 erbrachte Baeyer durch eine Reihe neuer Synthesen (s. u.) des Indigos sichere Constitutionsbeweise, sowie glatte Darstellungsmethoden. Die erhoffte technische Verwerthung haben die letzteren anscheinend ebensowenig gefunden, wie eine Reihe seitdem entdeckter neuer Synthesen.

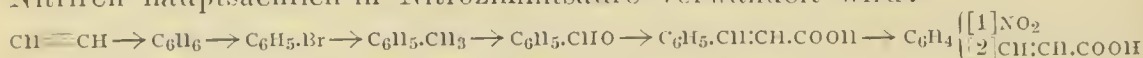
**Synthesen des Indigoblau:** Verschiedene Bildungsweisen des Indigoblau wurden im Vorhergehenden bereits erwähnt, besonders glatt verläuft die Bildung 1) durch Oxydation von *Indoxyl* (S. 465) mit  $\text{FeCl}_3$  und Salzsäure:



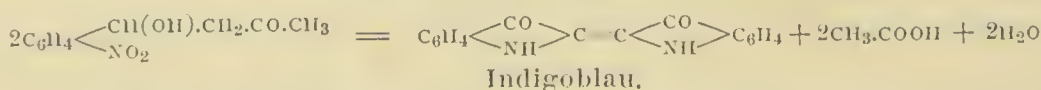
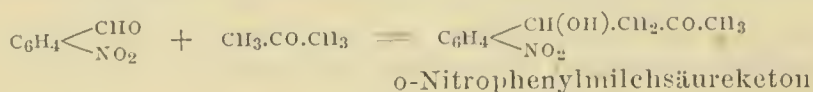
sowie 2) durch Reduction des *Isatinchlorids* (S. 469):



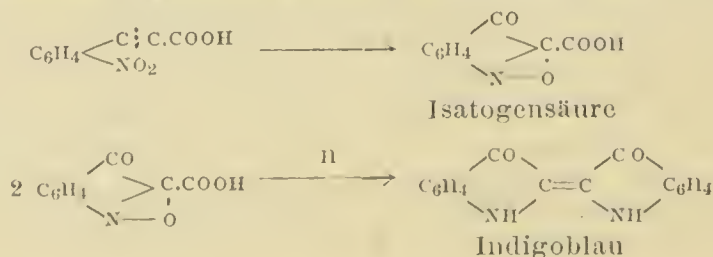
Die Synthesen 3), 4) und 5) nehmen ihren Ausgang von der o-Nitrozimmtsäure, welche man auf folgendem Wege aus den Elementen darstellen kann: Acetylen, aus C und H synthetisirt, polymerisirt sich zu Benzol, Brombenzol giebt mit Jodmethyl und Na Toluol, welches mittels Chromylchlorid oder dergl. (S. 171) in Benzaldehyd übergeht; letzterer liefert mit Acetanhydrid und Natriumacetat Zimmtsäure, die durch Nitrinen hauptsächlich in Nitrozimmtsäure verwandelt wird:



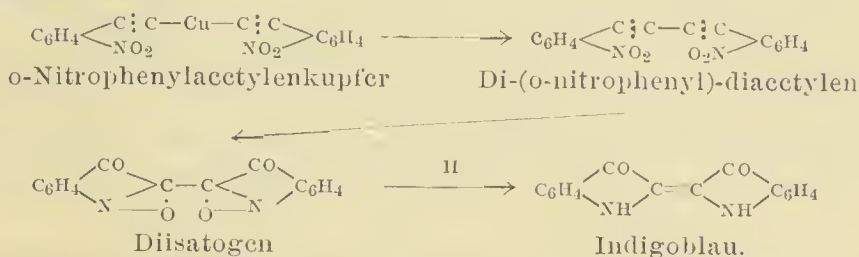
3) Aus o-Nitrozimmtsäure durch Oxydation mit Permanganat entsteht o-Nitrobenzaldehyd, der sich mit Aceton zu o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon (S. 243) condensirt; dieses Keton wird durch Alkalien glatt in Essigsäure Wasser und Indigoblau zerlegt:



4) o-Nitrozimmtsäure wird mittelst des Dibromides in o-Nitrophenylpropionsäure übergeführt, welche durch alkalische Reduktionsmittel nach intermediärer Umlagerung zu Isatogensäure (vgl. S. 466) unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung zu Indigo reducirt wird:



5) Andererseits kann man o-Nitrophenylpropionlsäure durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung o-Nitrophenylacetylen verwandeln, dessen Cu-Verbindung durch Ferrieyankalium zu Di-(o-nitrophenyl)-diacetylen (S. 378) condensirt wird, welches durch Alkali in Diisatogen und durch Reductionsmittel in Indigoblau umgewandelt wird:



Sehr einfach sind folgende Synthesen von Indigoblau:

6) Beim Schmelzen von *Bromacetanilid*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CO.CH}_2\text{Br}$  mit Kali entsteht zunächst Indoxyl, welches durch den Luftsauerstoff sich zu Indigoblau oxydirt (B. **23**, 3289).

7) Ebenso entsteht Indigoblau aus *Phenylglycocoll*  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.CH}_2\text{COOH}$  durch Kalischmelze (vgl. S. 462); wie Phenylglycocoll verhalten sich Toly-, Xylyl-, Naphtyl-, Phenylmethyl-glycocoll, welche Derivate des Indigoblau bilden (B. **23**, 3043, 3431; **24**, R. 380; **25**, R. 488; **26**, 2547), mit rauchender Schwefelsäure bilden Phenylmethyl- und Phenyläthylglycocoll die entsprechenden Indigosulfosäuren (B. **26**, R. 633).

8) Bei vorsichtigem Erhitzen von o-Nitroacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COCH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array}$  mit Zinkstaub bildet sich ein Sublimat von Indigoblau (B. **28**, 309). *Benzyliden-o-nitroacetophenon*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COCH:CH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NO}_2 \end{array}$  zerfällt leicht unter dem Einfluss des Sonnenlichts in Indigoblau und Benzoësäure (B. **28**, 2493).

9) Zu dieser Klasse von Synthesen des Indigo ist auch seine Bildung bei der Kalischmelze von *Aethylenanthranilsre*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH.CH}_2\text{CH}_2\text{NH} \\ \text{COOH} \quad \text{HOOC} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  zu rechnen (B. **28**, 1685).

**Constitution des Indigoblau:** Die oben angenommene Formel des Indigoblau stützt sich auf folgende Thatsachen:

1) Die Dampfdichte entspricht der Molekularformel  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ .

2) Die glatte Bildung des Indigoblau aus Indoxyl und Isatin, sowie die leichte Umwandlung in diese und andere Indolkörper, spricht dafür, dass die obige Formel durch Vereinigung zweier Gruppen  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{C}$  zustande kommt.

3) Dass diese beiden Reste durch C-Bindung an einander gekettet sein müssen, erhellt aus der Synthese aus Di-(o-nitrophenyl)-diacetylen (s. o.), welche das Diphenyldiacetylen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C:C:C:C}_6\text{H}_5$  als den Grundkohlenwasserstoff des Indigo erscheinen lässt (vgl. S. 378).

4) Für das Vorhandensein von NH-Gruppen spricht die Bildung von n-Diaethylindigo aus n-Aethyl- $\psi$ -isatin (S. 469).

**Eigenschaften:** Indigoblau stellt ein dunkelblaues Pulver dar, das durch Reiben einen kupferrothen, metallglänzenden Strich



erhält, sublimirt bildet es kupferrothe, metallglänzende Prismen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, sowie in Alkalien und Säuren unlöslich. geruch- und geschmacklos. In heissem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurrother Farbe, ein Verhalten, dass an die verschiedenen Färbungen der Jodlösungen erinnert — und kann aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt erhalten werden; aus heissem Terpentinöl krystallisirt es in schönen blauen Tafeln. Beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck verwandelt es sich unter theilweiser Verkohlung, bei 30—40 mm Druck ohne Zersetzung in einen dunkelrothen Dampf.

Ueber das Absorptionsspectrum des Indigo und seiner Derivate s. B. 18, 1426.

Das Färben der Zeuge (Wolle) mit Indigo geschieht nach folgenden Verfahren: 1) Man taucht die Wolle in die wässrige Lösung der Indigodisulfosäure (s. u.), die sich direct fixirt (*Sächsischblaufärberei*), oder 2) man verwandelt das Indigoblau durch Reduction in Indigoweiss (s. u.) (*Indigoküpe*) tränkt damit das Gewebe und setzt es der Luft aus, wobei das wiedergebildete Indigoblau sich in den Fasern absetzt. 3) Zum Zeugdruck wurde an Stelle des Indigo zuweilen ein Gemenge von *o-Nitrophenylpropionsäure* mit einem alkalischen Reduktionsmittel (vgl. S. 470) angewandt, aus welchem beim Dämpfen Indigoblau gebildet wird. Nenerdings 4) wird als *Indigosalz* die Bisulfitverbindung des *o*-Nitrophenylmilchsäureketons (S. 470) mit einigem Erfolg verwendet; dasselbe geht, in Beimengung mit einem Alkali aufgedruckt, beim Dämpfen in Indigoblau über.

Abkömmlinge des Indigoblau: Aus substituirten Isatinen und *o*-Nitroacetophenonen (vgl. Bildungsweise 2) und 8) S. 470 u. 471) entstehen *Dichlor-, Dibrom-, Dinitroindigo*. • *Bz-3,5-Dimethylindigo* ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2)\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$ ) entsteht aus *o*-Nitro-*m*-toluylaldehyd (vgl. Bildungsweise 3) S. 470). *n-Diaethylindigo* ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{:C}_2\text{ON.C}_2\text{H}_5)_2$  aus *n*-Aethyl-*p*-isatin-aethyloxim (S. 469).

$\alpha$ - und  $\beta$ -*Naphtylindigo* ( $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{:C}_2\text{ONH}$ )<sub>2</sub> entstehen durch Verschmelzen der Naphtylamine mit Chloressigsäure und Kalihydrat und darauf folgende Oxydation entsprechend der Bildungsweise 7) (S. 471) des Indigoblaus (B. 26, 2517).

In conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst sich Indigo mit grüner Farbe; erst bei längerem Erwärmen der Lösung entsteht *Indigomonosulfosäure*, *Phönicinschwefelsäure*  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2\text{:SO}_3\text{H}$ , welche aus der Lösung durch Wasser als blaues Pulver gefällt wird und purpurrothe wasserlösliche Salze bildet. *Indigodisulfosäure*  $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$  entsteht durch stark rauchende Schwefelsäure, bildet Alkalisalze, die in Salzlösungen schwer löslich sind und in Teigform als *Indigocarmin* in den Handel kommen.

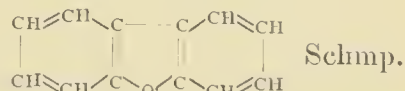
*Indigodicarbonsäure*  $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2(\text{COOH})_2$  entsteht aus *o*-Nitrophthalaldehydsäure  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})\text{<}\begin{smallmatrix} \text{CON} \\ \text{NO}_2 \end{smallmatrix}$ .

*Indigoweiss*  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  entsteht durch Reduction von Indigoblau (S. 469 u. 472). Aus alkalischer Lösung wird es bei Luftabschluss durch Salzsäure als weisses krystallinisches Pulver gefällt, das sich in Alkohol, Aether und Alkalien mit gelblicher Farbe löst.

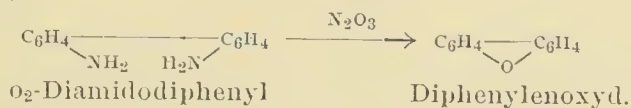
Da es aus Indigo durch Aufnahme zweier H-Atome entsteht und phenolartigen Charakter zeigt, schreibt man dem Indigoweiss die Formel eines *Diindoxyls* zu:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C_6H_4$ . An der Luft oxydirt es sich wieder zu Indigo; beim Erhitzen mit Barytwasser und Zinkstaub giebt es Indol.

Isomer mit Indigoblau sind: Indigoroth, im käuflichen Indigo enthalten, Indigopurpurin, neben Indigo aus Isatinchlorid entstehend; als identisch mit Indigopurpurin (B. 28, 540) hat sich Indirubin, das Indogenid des Pseudoisatins (S. 468) erwiesen; Indin, aus Isatid (S. 466) mit Kali oder aus Dioxindol gewonnen.

### 8. Dibenzofurfuran, Diphenylenoxyd

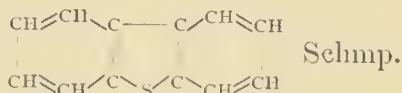


81<sup>0</sup>, Sdep. 288<sup>0</sup>, findet sich in kleinen Mengen im sog. *Stuppfett* (S. 410); synthetisch entsteht Diphenylenoxyd 1) durch Destillation von Phenylphosphat (S. 134) mit Kalk, 2) von Phenol mit Bleioxyd, oder 3) am besten aus der Tetrazoverbindung des o<sub>2</sub>-Diamidodiphenyls (S. 332) durch verdünnte Säuren (B. 25, 2746):



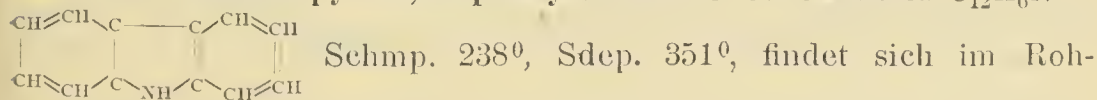
Aus Diphenylenoxyd bildet sich mit Brom **Dibromdiphenylenoxyd**, Schmp. 185<sup>0</sup>, mit rauchender Salpetersäure **Dinitrodiphenylenoxyd**, Schmp. 200<sup>0</sup>. Ueber **Diamidodiphenylenoxyd**, Schmp. 188<sup>0</sup>, und **Acetyldiphenylenoxyd**, Schmp. 81<sup>0</sup>, s. B. 24, R. 744.

### 9. Dibenzothiophen, Diphenylensulfid

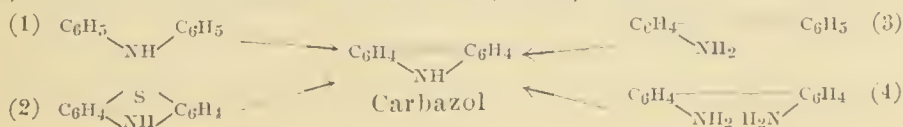


97<sup>0</sup>, Sdep. 333<sup>0</sup>, entsteht aus Phenyldisulfid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub> und aus Phenylsulfid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>S beim Destilliren durch glühende Röhren. Durch Chromsäure wird es, im Gegensatz zum Thiophen (S. 450), zu **Diphenylensulfon** (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, Schmp. 230<sup>0</sup>, oxydirt. Dem Dibenzothiophen analog constituirt ist das **Dinaphtylenthiofen** C<sub>10</sub>H<sub>6</sub> \text{---} \text{S} \text{---} C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>, Schmp. 147<sup>0</sup>, das aus Dioxynadinaphtylensulfid mit conc SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> bereitet wird (B. 27, 3002).

### 10. Dibenzopyrrol, Diphenylenimid oder Carbazol C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>N =



anthracen, welchem es durch Schmelzen mit Kali als Carbazolkalium entzogen werden kann. Synthetisch gewinnt man es: aus Diphenylamin (1) beim Leiten durch glühende Röhren, aus Thiodiphenylamin (2) (S. 465) durch Erhitzen mit Cu-Pulver; aus o-Amidodiphenyl (3) beim Destilliren über Kalk (B. 24, 306), aus o-Diamidodiphenyl (4) durch Erhitzen mit Säuren (B. 25, 133):







$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{O} \end{array} \text{CO}$  und *Trithiokohlensäureaethylenester*  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{S} \end{array} \text{CS}$  (I, 380, 385),  
 die Aethylidenester von  $\alpha$ -Oxysäuren, wie *Milchsäureaethylidenester*  
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{O} \\ | \\ \text{O}:\text{C}-\text{O} \end{array} \text{CH}\cdot\text{CH}_3$  und dessen Chlorirungsproduct *Chloralid* (I, 334, 335).

Auch von der Phosphorsäure leiten sich einige fünfgliedrige cyclische Ester- und Amidoderivate ab, z. B. *Lacton der Benzoylphenylhydrazidophosphorsäure*  $\begin{array}{c} \text{N}-\text{NC}_6\text{H}_5 \\ || \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{O}- \end{array} \text{POOH}$ , welche aus dem Einwirkungsproduct von  $\text{PCl}_5$  auf Benzoylphenylhydrazin durch Behandeln mit Methylalkohol entsteht; aus o-Toluyldiamin und  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{PCl}_3$  entstehen Körper, wie  $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{NH} \\ < \\ \text{NH} \end{array} \text{PO}\cdot\text{NHC}_7\text{H}_6\cdot\text{NH}_2$ .

Wichtiger als diese zum Theil schon früher besprochenen Körper ist eine Gruppe von polyheteroatomigen fünfgliedrigen Ringen, die man unter dem Namen, Azole zusammenfassen kann (A. 249, 1; B. 23, 2824; B. 22, R. 737). Sie enthalten als Heteroatome N- und O-, N- und S-, oder nur N-Atome; man kann sie abgeleitet denken von den monoheteroatomigen Ringen, dem Furfuran, Thiophen, Pyrrol, durch Ersatz von Methingruppen durch N-Atome, wodurch, wie bereits hervorgehoben wurde (S. 434), die Ringfestigkeit eines Systems wenig beeinflusst wird. Durch diese Auffassung der mannigfaltigen hierhergehörigen Körperklassen als *Ringazosubstitutionsproducte* der monoheteroatomigen Ringe gelangt man zu einer natürlichen Systematisirung der ersteren und einer einheitlichen Nomenklatur, die sich vielfach an die für die einzelnen Gruppen schon eingebürgerten Namen anlehnt: man bezeichnet die einzelnen Azole, je nach dem sie sich vom Furfuran, Thiophen oder Pyrrol durch Ersatz von ein, zwei oder drei CH-Gruppen durch N-Atome ableiten, als Furo-monazole, -diazole, -triazole, Thio-monazole, -diazole, -triazole, Pyrromonazole, -diazole, -triazole. Zur Unterscheidung der metameren Ringe bezeichnet man die Methin-

gruppen des Furfurans u. s. w., mit [a], [a<sub>1</sub>], [b], [b<sub>1</sub>]  $\begin{array}{c} [\text{b}]\text{CH}=\text{CH}[\text{a}] \\ | \\ [\text{b}_1]\text{CH}=\text{CH}[\text{a}_1] \end{array} \text{>}_R$  (ent-

sprechend der Benennung der Substituenten als  $\alpha$ ,  $\alpha_1$ ,  $\beta$ ,  $\beta_1$  S. 445) und unterscheidet *Furo-[a]-monazol*, *Furo-[b]-monazol*, *Pyrro-[aa<sub>1</sub>]-diazol*, *Pyrro-[a,b]-diazol*, *Pyrro-[a,b<sub>1</sub>]-diazol* u. s. w. Unter Beibehaltung der von den Entdeckern der einzelnen Körper und Körperklassen eingeführten Namen als Hauptbezeichnung, werden im folgenden an der Spitze jeder Körperklasse die nach der obigen Nomenklatur sich ergebenden Namen aufgeführt werden, wodurch die Constitution und die Stellung der Azole in dem folgenden System klar gelegt wird:

$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{CH} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$
Furfuran	Thiophen	Pyrrol
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$
Furo-[a]-monazol, Isoxazole (S. 490)	Thio-[a]-monazol, vgl. Saccharin (S. 208)	Pyrro-[a]-monazol, Pyrazol (S. 477)
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$
Furo-[b]-monazol, Oxazole (S. 498)	Thio-[b]-monazol Thiazole (S. 500)	Pyrro-[b]-monazol, Imidazole, Gly- oxaline (S. 492)
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{NH}$
Furo-[aa <sub>1</sub> ]-diazol, Furazane (S. 508)	Thio-[aa <sub>1</sub> ]-diazol, Piazthiole (S. 511)	Pyrro-[aa <sub>1</sub> ]-diazol, Osotriazole (S. 504)
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$
Furo-[ab]-diazol, Anhydride der o-Di- azophenole (S. 141, 510)	Thio-[ab]-diazol, Phenylendiazosul- fide (S. 145, 511)	Pyrro-[ab]-diazol, Triazole (S. 505)
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{NH}$
Furo-[bb <sub>1</sub> ]-diazol, Oxybiazole (S. 509)	Thio-[bb <sub>1</sub> ]-diazol, Thiobiazoline (S. 510)	Pyrro-[bb <sub>1</sub> ]-diazol,
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{NH}$
Furo-[ab <sub>1</sub> ]-diazol, Azoxime (S. 509)	Thio-[ab <sub>1</sub> ]-diazol, Azosulfime (S. 510)	Pyrro-[ab <sub>1</sub> ]-diazol Triazole (S. 506)
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{NH}$
—	—	Pyrro-[aa <sub>1</sub> b]-triazol, Tetrazole (S. 512)
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\   \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{NH}$
—	—	Pyrro-[abb <sub>1</sub> ]-triazol Tetrazole (S. 513)
$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{S}$	$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\   \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{NH}$
—	—	—

Nicht von allen hier angeführten Ringen sind die Stammkörper dargestellt worden, in den meisten Fällen kommt man aber deren nächste Homologe, von einigen nur *Benzoderivate*. Von den Furo- und Thio-triazolen, den Analogen der Tetrazole sind keine Vertreter bisher bekannt geworden; es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass durch Synthese auch dieser wesentlich aus anorganischen Elementen bestehenden Ringe das System vervollständigt wird, ja dass es gelingt, die zum Schluss der Zusammenstellung aufgeführten rein anorganischen Ringe, z. B. den aus 4 N-Atomen und einer NH Gruppe gebildeten, darzustellen, welcher ein Ringhomologes der Stickstoffwasserstoffsäure wäre. Vom Standpunkt einer

Stickstoffchemie aus würde man dann die C-haltigen Ringe von dem Stickstoffring durch Ersatz der N-Atome durch CH Gruppen ebensowohl ableiten können, wie oben der umgekehrte Weg eingeschlagen wurde.

Im Folgenden werden von den diheteroatomigen Ringen zunächst die zahlreichen und wichtigen Pyrazole nebst ihren Benzoderivaten, den Indazolen, abgehandelt, daran schliessen sich die Isoxazole mit ihren Benzoderivaten, den Indoxazenen. Es folgen dann die Glyoxaline oder Imidazole, die Oxazole und die Thiazole, jeweilig mit ihren Benzoderivaten, welche letzteren man auch unter dem Namen *Anhydrobasen* zusammenzufassen pflegt (vgl. S. 81, 141, 145), da sie sich aus o-Diaminen, o-Amidophenolen, o-Amidothiophenolen mit Carbonsäuren unter Wasseraustritt bilden. Bei den triheteroatomigen Ringen sind wiederum die Gruppen der Pyrrodiazole oder Triazole vorangestellt, zu deren Benzoderivaten die Azimide und Pseudoazimide gehören, an diese reihen sich die Furodiazole: Furazane, Diazoxyde, Oxybiazole, Azoxime, und die Thiodiazole: Piaithiole, Phenylendiazosulfide, Thiobiazolone, Thiazime. Den Schluss bilden die Tetrazole.

### 1. Pyrazolgruppe.

Das Pyrazol  $C_3H_4N_2$  kann man sich vom Pyrrol abgeleitet denken durch Ersatz einer der NH-Gruppe benachbarten Methin-Gruppe durch Stickstoff (*Pyrro-[a]-monazol*) (s. o.). Näheres über die Constitution des Pyrazols s. bei 3-Methylpyrazol S. 479. Dem Di- und Tetrahydropyrrol entsprechen ein Dihydropyrazol oder Pyrazolin und ein Tetrahydropyrazol oder Pyrazolidin; Keto-substitutionsproducte dieser hydrierten Pyrazole sind das Ketopyrazolin oder Pyrazolon, zu dessen Derivaten das Fiebermittel *Antipyrin* gehört, das Ketopyrazolidin oder Pyrazolidon und das Diketopyrazolidin, welche dem Butyrolactam, Pyrrolidon (S. 459) und dem Succinimid entsprechen. Die Beziehungen zwischen diesen Pyrazol- und den Pyrrolderivaten giebt die folgende Tabelle wieder:

$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} > \text{NH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} > \text{NH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} > \text{NH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} > \text{NH}_2$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} > \text{NH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} > \text{NH}$
Pyrrol,	Pyrrrolin,	[Pyrrrolon] <sup>1)</sup> ,	Pyrrolidin, Tetramethylenimid	Pyrrolidon, Butyrolactam	Diketopyrrrolidin, Succinimid,
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} > \text{NH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} > \text{NH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} > \text{NH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} > \text{NH}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} > \text{NH}$	$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NH} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array} > \text{NH}$
Pyrazol,	Pyrazolin,	Pyrazolon,	[Pyrazolidin],	[Pyrazolidon],	3,5-Diketopyrazolidin.

**Pyrazol**  $C_3H_4N_2$ , Schmp. 70°, Sdep. 187°, entsteht aus Epichlorhydrin und Hydrazinhydrat mit Chlorzink (B. 23, 1105), besser aus seinen Carbonsäuren durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung (B. 26, R. 282). Es ist eine schwache

<sup>1)</sup> Die in eckige Klammern eingeschlossenen Stammkörper sind nur in ihren Derivaten bekannt.



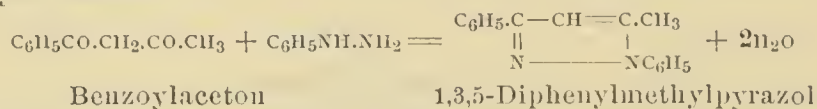
Base und giebt unbeständige Salze, verbindet sich nicht mit Jodmethyl; ammoniak. Silberlösung fällt Pyrazolsilber  $C_3H_3N_2Ag$ , das dem Pyrrolkalium (S. 455) entspricht. Das Platindoppelsalz  $(C_3H_3N_2.HCl)_2PtCl_4$  geht bei  $200-210^\circ$  unter Abgabe von 4 Mol.  $HCl$  in  $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$  über (B. 26, R. 185), n-Acetylpyrazol Sdep.  $156^\circ$ , n-Benzoylpyrazol Sdep.  $281^\circ$  mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid aus Pyrazol (B. 28, 716).

Man bezeichnet die Derivate des Pyrazols in folgender Weise:  

$$\begin{array}{c} 3 \text{ CH}=\text{N} \searrow^2 \\ | \\ 4 \text{ CH}=\text{CH} \swarrow^3 \end{array} \text{NH} \text{ 1 (oder n); die Zahlenfolge geht also von der Imidgruppe aus über das zweite Stickstoffatom.}$$

### 1. Homologe Pyrazole bilden sich nach folgenden Methoden:

1) Aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Diketonen und  $\beta$ -Ketonaldehyden oder Oxymethylenketonen. Die Reactionen verlaufen unter Wasserabspaltung meist sehr glatt, beim Erwärmen der Ketone mit den Hydrazinen:



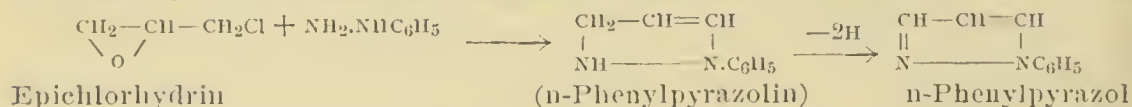
Aus den unsymmetrischen  $\beta$ -Diketoverbindungen entstehen dabei 2 isomere Pyrazole nebeneinander, indem sich zunächst die beiden möglichen Hydrazone bilden; in dem gewählten Beispiel entsteht neben 1,3,5-Diphenylmethylpyrazol die 1,5,3-Verbindung. Aus Oxalyldiketonen (I, 501; II, 380) wurden mit Phenylhydrazin *Bisphenylalkylpyrazole*:

$$\begin{array}{c} \text{RC}=\text{CH}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}=\text{CR} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \quad \text{N} \quad \text{N} \quad \text{N}.\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$

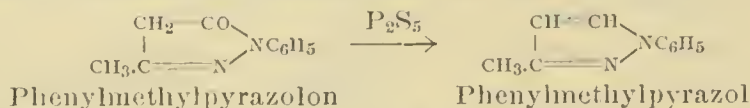
erhalten (A. 278, 295).

2) Aus den homologen Pyrazolcarbonsäuren (S. 481) durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung.

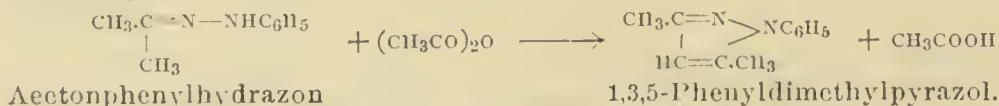
3) Aus Pyrazolinen (S. 482) durch H-Abspaltung. Oft entstehen bei Reactionen, welche Pyrazoline erwarten lassen s. o.) Pyrazole, so bei der Einwirkung von Hydrazinen auf Epichlorhydrin (S. 477, 479):



4) Pyrazole entstehen auch aus Pyrazolonen oder Pyrazolidonen durch Destillation mit Zinkstaub oder  $\text{P}_2\text{S}_5$  (B. 26, 103):



5) Einige Hydrazone von Monoketonen geben Pyrazole beim Erhitzen mit Säureanhydriden (Ch. C. 1894, I, 586; vgl. B. 28, 703 Anm.):



Verhalten: Man kann die homologen Pyrazole in 3 Gruppen theilen: 1) Pyrazole mit freier Imidgruppe; 2) n-alkylsubstituirte Pyrazole, welche man aus den ersteren (oder deren Silbersalzen) mit Jodalkyl, am besten durch Destillation der mit überschüssigen Jodalkyl entstehenden Jodalkylate (B. 28, 716), oder aus  $\beta$ -Diketonen mit Alkylhydrazinen erhält;

3) n-Phenylsubstituirte Pyrazole, welche mittelst Phenylhydrazinen erhalten werden und sich meist durch Beständigkeit sowie Krystallisationsfähigkeit auszeichnen.

Alle Pyrazolhomologen sind schwache Basen, die mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Platinchlorid Doppelsalze bilden. Die Pt-Doppelsalze geben gleich dem Pyrazol selber, beim Erhitzen 4 HCl ab unter Bildung von  $R_2PtCl_2$  ( $R$  = Pyrazolrest). Jodalkyle addiren sich meist zu Ammoniumverbindungen (s. o.) Oxydation mit Permanganat führt die c-alkylierten Pyrazole in Pyrazolcarbonsäuren über, im Gegensatz zu den Pyrrolen (S. 457), welche durch  $MnO_4K$  verbrannt werden (B. 22, 172).

In n-phenylierten Pyrazolen wird häufig durch Oxydation die Phenylgruppe, besonders wenn dieselbe amidirt ist, abgespalten und durch H ersetzt. Verschieden ist das Verhalten bei der Reduction: Pyrazole mit freier Imidgruppe werden durch Reduktionsmittel wenig verändert (A. 273, 266); n-Phenylpyrazole werden zu Pyrazolinen (S. 482) reducirt, welche mit  $FeCl_3$ , Chromaten u. s. w. intensive Färbungen geben (Knorr'sche *Pyrazolinreaction*); bei energischer Reduction werden häufig unter Lösung der Bindung zwischen den N-Gliedern *Trimethylendiaminderivate* gebildet; in einigen n-Phenylpyrazolen wird durch Reduction die Phenylgruppe als Benzol oder dergl. abgespalten.

#### 1) Pyrazole mit freiem Imidwasserstoff: 3-(od. 5-)Methyl-

pyrazol  $C_4H_6N_2 = \begin{array}{c} CH_3.C-N \\ | \quad \quad | \\ CH \quad \quad CH \end{array} \begin{array}{c} \text{II} \\ N \\ \text{CH} \end{array}$  (s. u.) Oel, Sdep. 204°, entsteht 1) aus Oxy-methylenaceton und Hydrazin, 2) aus seinen Carbonsäuren, 3) ferner sowohl aus 1,3- als aus 1,5-Phenylmethylpyrazol (s. d.) durch oxydative Abspaltung der Phenylgruppe (A. 279, 217—225). Aus diesen letzten beiden Bildungsweisen geht hervor, dass 3-Methylpyrazol und 5-Methylpyrazol identisch sind. Es ist daraus gefolgert worden, dass das Pyrazol gleich dem Benzol „*fließende Bindungen*“ besitzt, wobei das Imidwasserstoffatom zwischen den beiden Bildungsweisen N-Atomen zu oscilliren vermag (vgl. S. 23) (Knorr, A. 279, 188), ein Verhalten, welches durch die obige Formulirung des Methylpyrazols ausge-

drückt werden soll. 3,5-Dimethylpyrazol  $NH-N=C(CH_3)-CH=\dot{C}(CH_3)$ , Schmp. 107°, Sdep. 220°, aus Acetylaceton und aus 1,3,5-Phenyldimethylpyrazol durch Reduction (*Abspaltung der  $C_6H_5$ -Gruppe* B. 25, R. 163, 744).

3,4,5-Trimethylpyrazol  $NH-N=C(CH_3)-C(CH_3)=\dot{C}(CH_3)$ , Schmp. 138°, Sdep. 233°,

aus Methylacetylaceton, 3,4,4,5-Tetramethylpyrazol  $N=C(CH_3)-C(CH_3)_2-\dot{C}(CH_3)=N$  Schmp. 50—55°, Sdep. 243°, aus Dimethylacetylaceton (A. 279, 244, 247).

3-(bez. 5)-Phenylpyrazol  $C_6H_5.C-N \begin{array}{c} \text{II} \\ N \\ \text{CH} \end{array}$ , Schmp. 78°, entsteht aus Benzoylacetaldehyd (S. 283) (B. 28, 696); das isomere 4-Phenylpyrazol, Schmp. 228°, aus 1,4-Phenylpyrazolcarbonsäure (A. 279, 254; B. 27, 3247; 28, 223, 699). 3,5-Phenylmethylpyrazol  $NH-N=C(CH_3)-CH=\dot{C}(C_6H_5)$ , Schmp. 128°, Sdep. 317° aus Benzoylaceton (B. 279, 248).

2) n-Alkylpyrazole: n-(od. 1-) Methylpyrazol  $C_3H_3N_2.CH_3$ , Sdep. 127°, aus Pyrazolsilber und Jodmethyl (B. 26, R. 281; 28, 716); 1,3-Dimethylpyrazol  $C_3H_2(CH_3)_2N_2.CH_3$ , Sdep. 150° (A. 279, 231); 1,3,5-Trimethylpyrazol  $C_3H(CH_3)_2N_2.CH_3$ , Schmp. 37°, Sdep. 170°, aus Chloroform mit 1 Mol. Krystallchloroform krystallisirend, und 1,3,4,5-Tetramethylpyrazol  $C_6(CH_3)_3N_2.CH_3$ ,



Sdep. 190—193<sup>0</sup>, entstehen auch aus Acetylaceton und Methylacetylaceton mit Methylhydrazin (A. 279, 232, 235).

3) n-Phenylpyrazole: n- (oder 1-) Phenylpyrazol  $C_3H_3N_2.C_6H_5$  Schmp. 11<sup>0</sup>, Sdep. 246<sup>0</sup>, spec. Gew. 1,1125, entsteht aus Epichlorhydrin und Phenylhydrazin (s. o.), sowie aus seinen Carbonsäuren; bei der Reduction giebt es Phenylpyrazolin neben Trimethylenphenyldiamin n-Tolylpyrazol  $C_3H_3N_2.C_7H_7$ , Schmp. 33<sup>0</sup>, Sdep. 259<sup>0</sup>, giebt ähnlich Trimethylentolylldiamin (Gaz. ch. ital. 18, 354). 1-Phenyl-3-methylpyrazol  $C_6H_5.N=N=C(CH_3).CH=CH$ , Schmp. 37<sup>0</sup>, Sdep. 255<sup>0</sup>, Jodmethylat, Schmp. 144<sup>0</sup>, aus Phenylmethylpyrazolon (s. S. 478 u. A. 238, 203; B. 24, 648), sowie aus Oxymethylenaceton neben dem isomeren 1-Phenyl-5-methylpyrazol  $C_6H_5.N=N=CH.CH=C(CH_3)$  Oel, Sdp. 255<sup>0</sup>, Jodmethylat, Schmp. 296<sup>0</sup> u. Z. (S. 478).  $\gamma$ -Phenyl-4-methylpyrazol  $C_6H_5.N=N=CH.C(CH_3)=CH$ , Sdep. 266<sup>0</sup>, entsteht aus dem Jodmethylat des 1-Phenylpyrazols durch Umlagerung (B. 26, R. 327). 1-Phenyl-3,5-dimethylpyrazol  $C_3(CH_3)_2HN_2.C_6H_5$ , Sdep. 273<sup>0</sup>, aus Acetylaceton giebt bei der Reduction Dimethylpyrazol (S. 449) und Benzol, daneben 1-Tetrahydrophenyl-3,5-dimethylpyrazol, das durch Oxydation in Dimethylpyrazol und Adipinsäure zerlegt wird (B. 26, R. 246). 1-Phenyl-3,4-dimethylpyrazol, Sdep. 278<sup>0</sup> aus Oxymethylenmethyläthylketon  $CHOH=C(CH_3).CO.CH_3$  (B. 25, R. 943). 1,3-Diphenylpyrazol  $C_3H_2(C_6H_5)_2N_2.C_6H_5$ , Schmp. 56<sup>0</sup>, Sdep. 337<sup>0</sup>, aus Benzoylacetaldehyd (B. 21, 1135), 1,5-Diphenylpyrazol, Schmp. 54<sup>0</sup>, Sdep. 340<sup>0</sup> aus seiner Carbonsäure (B. 25, 3145); 1,3,5-Triphenylpyrazol  $C_3H(C_6H_5)_2N_2.C_6H_5$ ; Schmp. 137<sup>0</sup>, aus Dibenzoylmethan (B. 21, 1205); 1,4,5-Triphenylpyrazol, Schmp. 212<sup>0</sup>, aus seiner Carbonsäure (B. 26, 1881).

## 2. Halogen-, Nitro-, Amidopyrazole, Pyrazolsulfosäuren:

Halogene substituiren die H-Atome im Pyrazol, am leichtesten wirkt Brom ein; am festesten gebunden sind die Halogene in 4-Stellung. Ebenso treten beim Sulfuriren und Nitriren des Pyrazols die  $NO_2$  und  $SO_3H$  Gruppe in den Kern; n-phenylirte Pyrazole werden im Phenylkern nitriert und sulfirt, n-Sulfophenylpyrazolsäuren sind auch durch Einführung von Phenylhydrazinsulfosäuren in die Pyrazolsynthesen gewonnen worden (A. 278, 296). In den Nitropyrazolen tritt der basische Charakter zurück, sie sind Säuren, die mit Na, K u. s. w. beständige Salze bilden.

Durch Reduction geben die Nitropyrazole Amidopyrazole, die in ihrem Verhalten den aromatischen Aminen gleichen. Amidopyrazole sind auch erhalten worden durch Einwirkung von Hydrazinen auf die Nitrile von  $\beta$ -Ketoncarbonsäuren und auf Malonsäurenitril.

4-Brompyrazol  $C_3H_3BrN_2$ , Schmp. 97<sup>0</sup>, 3-Methylbrompyrazol, Schmp. 67<sup>0</sup> (A. 279, 227); 1,3,5-Triphenylbrompyrazol, Schmp. 142<sup>0</sup>; 1-Phenyltribrompyrazol, Schmp. 107<sup>0</sup>. Jodpyrazol, Schmp. 108<sup>0</sup> (B. 26, R. 281).

4-Nitropyrazol  $C_3H_3(NO_2)N_2$ , Schmp. 142<sup>0</sup>; 3-Methyl-4-nitropyrazol, Schmp. 134<sup>0</sup>, Sdep. 325<sup>0</sup>, wird durch Nitriren von Methylpyrazol oder von 3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure mit Salpeter-Schwefelsäure erhalten (A. 279, 228). 4-Nitro-1,3,5-trimethylpyrazol, Schmp. 57<sup>0</sup>, giebt durch Reduction:

4-Amido-1,3,5-trimethylpyrazol, Schmp. 103<sup>0</sup>, das sich glatt in Diazoverbindungen und weiterhin durch Combination mit Anilinen, Phenolen u. s. w. in Azofarbstoffe überführen lässt. 1-Phenyl-3,4-äthylmethyl-5-amidopyrazol, Schmp. 81<sup>0</sup>, aus Methylpropionylacetonitril  $C_2H_5COCH(CH_3)CN$  und Phenyl-



hydrazin (Bull. soc. ch. [4] 4, 647); 3,5-Diamidopyrazol  $C_3(NH_2)_2H_2N_2$  (?), aus Malonitril und Hydrazinacetat (B. 27, 690).

Methylpyrazolsulfosäure  $C_3H_2N_2(CH_3)(SO_3H)$ , Schmp.  $258^0$ , aus Methylpyrazol mit rauchender Schwefelsäure (A. 279, 230).

3. Oxypyrazole scheinen im freien Zustande nicht beständig zu sein, sondern in die isomeren Pyrazolone (S. 484) überzugehen; dagegen sind Aether der Oxypyrazole bekannt; dieselben werden durch Alkylierung der Pyrazolone, sowie durch  $H_2O$ -Abspaltung aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Ketonsäureestern (vgl. S. 484) mittelst geeigneter Reagentien erhalten.

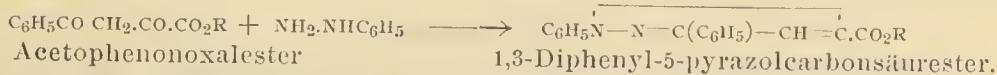
n-Phenyl-5-aethoxypyrazol  $C_6H_5\dot{N}:N:CH:CH:\dot{C}(OC_2H_5)$  entsteht aus seinem Carbonsäureester, der durch Condensation von Oxalessigesterphenylhydrazon mittelst  $ZnCl_2$  gewonnen wird, durch Verseifen und  $CO_2$ -Abspaltung (B. 26, R. 550); durch Verseifen der Aethoxygruppe mit  $HCl$  geht es in n-Phenylpyrazolon (Schmp.  $118^0$ , S. 485) über (B. 27, 407). n-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol  $C_6H_5\dot{N}:N:C(CH_3):CH:\dot{C}(OCH_3)$ , Sdep.  $240^0$ , entsteht aus Phenylmethylpyrazolon mit Diazomethan (B. 28, 1626) oder Jodmethyl und Natriummethylat neben dem isomeren Antipyrin (S. 485), ferner aus Acetessigsäuremethylester mit Phenylhydrazin und Salzsäure. n-Phenyl-3-methyl-5-aethoxypyrazol, Schmp.  $38^0$ , Sdep.  $301^0$ , aus Acetessigesterphenylhydrazon mit Acetylchlorid oder überschüssiger Salzsäure, giebt durch Verseifen Phenylmethylpyrazolon (s. o.), durch  $Na$  und Alkohol Phenylmethylpyrazolin (B. 28, 627, 635, 706).

4. Pyrazolketone entstehen ähnlich den Thiophen-, Pyrrol- und Indolketonen durch Erhitzen der Pyrazole mit Säurechloriden: 1-Phenyl-4-acetylpyrazol  $C_3(COCH_3)H_2N_2\cdot C_6H_5$ , Schmp.  $122^0$ ; Oxim, Schmp.  $130^0$ ; Phenylhydrazon, Schmp.  $143^0$  u. Z. 1-Phenylbenzoylpyrazol  $C_3(COC_6H_5)H_2N_2\cdot C_6H_5$ , Schmp.  $123^0$ ; Oxim, Schmp.  $143^0$ ; Phenylhydrazon, Schmp.  $139^0$  u. Zers.

### 5. Pyrazolcarbonsäuren bilden sich

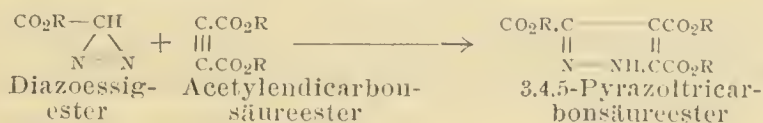
1) durch Oxydation von Alkylpyrazolen mit Kaliumpermanganat. Sind mehrere Alkylgruppen vorhanden so werden sie schrittweise alle in Carboxyl übergeführt.

2) Synthetisch aus Carbonsäureestern von  $\beta$ -Diketonen oder Oxymetylenketonen mit Hydrazinen bilden sich Pyrazolcarbonsäureester:



Auch aus  $\gamma$ -Diketonsäureestern, die man aus Bromaceton, Bromacetophenon u. s. w. mit Natracetessigester erhält, entstehen durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen unter Abspaltung der Acetylgruppe Phenylhydrazone von  $\beta$ -Diketonsäureestern, die sich zu Pyrazolcarbonsäureestern condensiren (B. 26, 1881).

3) Durch Addition von Diazoessigester an Mono- und Dicarbonsäuren der Acetylenreihe (B. 22, 2165; A. 273, 222) entstehen Pyrazolcarbonsäureester:



Wie die Säuren der Acetylenreihe reagiren auch Monohalogen-substitutionsproducte der Acryl- und Fumarsäurereihe und  $\alpha,\beta$ -dihalogen-substituirte gesättigte Säuren, wie  $\alpha,\beta$ -Dibrompropionsäure, Dibrombernsteinsäure u. a. m. mit Diazoessigester.

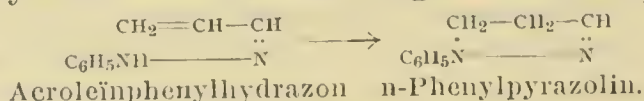
Die Pyrazolcarbonsäuren geben beim Erhitzen  $\text{CO}_2$  ab und bilden Pyrazole. Am leichtesten wird die Carboxylgruppe in 3-Stellung abgespalten, darauf die in 5-Stellung befindliche und am festesten gebunden ist die  $\text{COOH}$  Gruppe in 4-Stellung (A. 278, 273), welche keinem N-Atom benachbart ist.

3- (od. 5-) Pyrazolcarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\cdot\text{COOH}$ , Schmp.  $209^0$  u. Z., entsteht aus 3-Methylpyrazol (S. 479), sowie aus 3,5-Pyrazolindicarbonsäure durch  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2$ -Abspaltung (A. 273, 237). 4-Pyrazolcarbonsäure, Schmp.  $275^0$ , aus Pyrazoltricarbonsäure. 3,5-Pyrazoldicarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2(\text{COOH})_2$ , Schmp.  $289^0$ , aus Methylpyrazolcarbonsäure, Dimethylpyrazol (A. 279, 218; B. 25, R. 744), sowie aus Diazoessigester mit Dibrompropionsäureester. 3,4,5-Pyrazoltricarbonsäure  $\text{C}_3\text{HN}_2(\text{COOH})_3$ , Schmp.  $233^0$ , nach Bildungsweisen 1) und 3) (S. 481).

3-Methyl-5-pyrazolcarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_2\cdot\text{COOH}$ , Schmp.  $236^0$  (B. 25, R. 744; A. 279, 217). 3,5-Dimethyl-4-pyrazolcarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{COOH}$ , Schmp.  $290^0$  u. Z., aus Acetyl- oder Aethylidenacetessigester (A. 279, 239). Zwei isomere c-Phenylpyrazoldicarbonsäuren  $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HN}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ , Schmp.  $235^0$  und  $243^0$ , sind aus Diazoessigester mit Phenylpropiol- und  $\alpha$ -Bromzinnitsäure erhalten worden (B. 27, 3247). n-Phenylpyrazolcarbonsäuren  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2\cdot(\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{COOH}$ , 3-Säure, Schmp.  $146^0$ , und 5-Säure, Schmp.  $183^0$  (B. 24, 1888), 4-Säure, Schmp.  $220^0$ , aus n-Phenylpyrazoltricarbonsäure (B. 22, 179). n-Phenylmethylpyrazolcarbonsäuren  $\text{C}_3\text{H}(\text{CH}_3)\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{CO}_2\text{H})$  sind fünf Isomere bekannt geworden: 1) die 1,5,3-Säure, Schmp.  $136^0$ , entsteht aus Acetonylacetessigester mit Diazobenzolchlorid (s. S. 481 Bildungsweise 2), sowie aus Acetonoxalester mit Phenylhydrazin neben 2) der 1,3,5-Säure, Schmp.  $190^0$ , welche auch durch eine eigenthümliche Umlagerung des Phenylmethyloxypyridazons (s. d.) gewonnen wird (A. 253, 54); 3) die 1,5,4-Säure, Schmp.  $166^0$ , wird aus Oxymethylenacetessigester (A. 278, 270) erhalten; 4) die 1,4,3-Säure, Schmp.  $134^0$ , und 5) die 1,3,4-Säure, Schmp.  $192^0$ , wurden durch halbseitige Oxydation von Phenyldimethylpyrazol dargestellt (B. 25, R. 943; 26, R. 245). 1,5-Diphenyl-3-pyrazolcarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})$ , Schmp.  $185^0$ , aus Phenacylacetessigester (S. 481); 1-Phenyl-3,4,5-tricarbonsäure  $\text{C}_3\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5(\text{COOH})_3$ , Schmp.  $184^0$  (B. 22, 172).

### Pyrazoline.

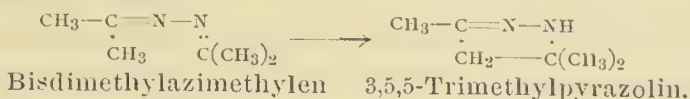
Durch Reduction mit Na und Alkohol werden die Pyrazole vornehmlich die n-Phenylpyrazole, in Dihydropyrazole oder Pyrazoline übergeführt. Pyrazoline entstehen auch durch Umlagerung von Hydrazonen ungesättigter Aldehyde oder Ketone, indem der Aminrest des Hydrazins sich an die ungesättigte Bindung addirt:



Während bei manchen Hydrazonen diese Umlagerung schon bei niedriger Temperatur verläuft, vollzieht sie sich bei anderen erst bei der Destillation. Oft entsteht dabei statt des Pyrazolins oder neben demselben das entsprechende Pyrazol (vgl. S. 478).



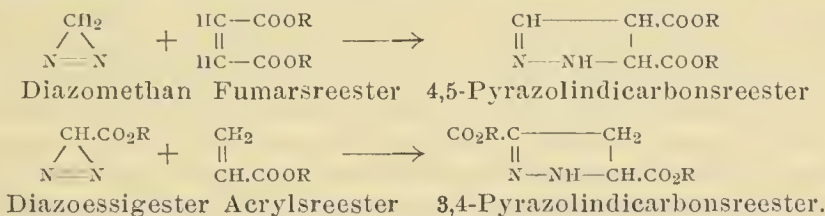
Eine Umlagerung ähnlicher Art zeigt das Ketazin des Acetons, das Bisdimethylazimethylen, welches durch Maleïnsäure glatt in maleïnsaures Trimethylpyrazolin verwandelt wird:



Verhalten: Die Pyrazoline sind schwache Basen, die sich meist nur in conc. Säuren lösen. Sie sind weniger beständig als die Pyrazole; durch Oxydationsmittel entstehen aus ihnen sehr unbeständige Farbstoffe, die sich wahrscheinlich von Bispyrazolinen ableiten (B. 26, 100: Knorr'sche Pyrazolinreaction). Durch Reduction liefern sie häufig Trimethylen-diaminderivate, besonders die *n*-Phenylpyrazoline.

**Pyrazolin**  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2 = \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}$ , Oel, Sdep.  $144^\circ$ , aus Acroleïn und Hydrazinhydrat (B. 28, 69); **3,5,5-Trimethylpyrazolin**  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)_3\text{N}_2$ , Sdep.  $66-69^\circ$  (20 mm), aus Mesityloxyd und Hydrazin, sowie aus Bisdimethylazimethylen (s. o.), Pikrat, Schmp.  $138^\circ$ , maleïnsaures Salz, Schmp.  $127^\circ$  (B. 27, 770); **5-Phenylpyrazolin**  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$ , aus Zimmtaldehydhydrazon (B. 27, 788), sowie aus seiner Dicarbonsäure (B. 26, 261). ***n*-Phenylpyrazolin**  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $52^\circ$ , Sdep.  $274^\circ$ , giebt mit Brom ***n*-Phenyldibrompyrazolin**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_2\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $39^\circ$ ; **1,3,5-Triphenylpyrazolin**  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_2$ , Schmp.  $135^\circ$ , giebt mit Brom **Triphenyltribrompyrazolin**  $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Br}_3\text{N}_2$ , Schmp.  $179^\circ$ .

Pyrazolincarbonsäuren entstehen aus Diazoessigester oder Diazomethan mit den Olefinmono- und -dicarbonsäuren oder monohalogen-substituirten gesättigten Säuren (vgl. S. 481):



Die Pyrazolincarbonsäuren zeigen die bemerkenswerthe Eigenthümlichkeit, beim Erhitzen für sich in Stickstoff und Trimethylen-carbonsäuren (S. 5) zu zerfallen. Beim Erhitzen mit Salzsäure wird Hydrazin abgespalten. Bei der Oxydation gehen sie in Pyrazole-carbonsäuren, beim Erhitzen ihrer Silbersalze in Pyrazole über. Bei der Reduction entstehen zum Theil Pyrazolidinderivate (S. 487) (E. Buchner, A. 273, 214).

**Pyrazolin-3,5-dicarbonsäure**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2(\text{COOH})_2$ , Schmp.  $242^\circ$  u. Zers.; **Pyrazolin-4,5-dicarbonsäurerester** (B. 27, 1890) (s. o.); **Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethylester**  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2(\text{COOCH}_3)_3$ , Schmp.  $61^\circ$  und **Pyrazolin-3,4,5,5-tricarbonsäuretrimethylester**  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_3(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3)$ , Schmp.  $105^\circ$ , entstehen aus Diazoessigester mit Fumar- und Aconitsäureester; **5-Phenyl-3,4-pyrazolindicarbonsäuremethylester** (?)  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2(\text{COOCH}_3)_2$ , aus Zimmtester und Diazoessigester.

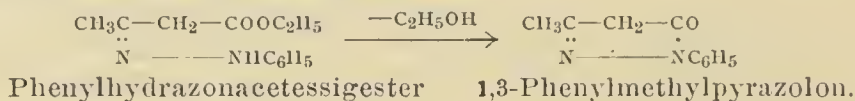
### Pyrazolone.

Die Pyrazolone oder Ketodihydropyrazole sind die am längsten bekannten Derivate des Pyrazols. Sie wurden 1883 von L. Knorr entdeckt und näher untersucht. Verschiedene Pyrazolone



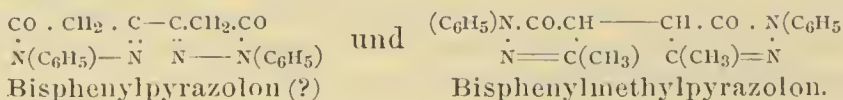
sind bereits im Anschluss an die Hydrazone von  $\beta$ -Ketonsäuren besprochen worden, deren innere Anhydride sie sind, und zu denen sie in ähnlicher Beziehung stehen wie die Lactame zu den entsprechenden Amidosäuren; es wurde dementsprechend für die Pyrazolone die Bezeichnung: Lactazame in Vorschlag gebracht (I, 357).

Pyrazolone entstehen 1) aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Keton-säureestern durch Alkoholabspaltung:



Durch wasserabspaltende Condensationsmittel, wie Salzsäure, Acetylchlorid u. a., wurden aus einer Anzahl dieser Hydrazone *Alkoxyppyrazole* (S. 481) erhalten, welche weiterhin durch Verseifung der Alkoxygruppe Pyrazolone geben. Aus einigen  $\beta$ -Ketonsäureesterphenylhydrazonen werden mittelst conc. Schwefelsäure *Indolderivate* (S. 469) erhalten.

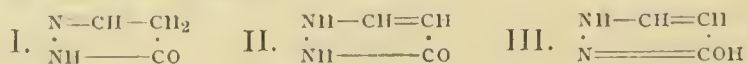
Durch Condensation von Hydrazinen mit  $\beta,\beta$ -Diketondicarbonsäureestern, wie Diacetbernsteinsäureester, Oxaldiessigester entstehen Bispyrazolone (B. 28, 68 u. S. 485) wie:



## 2) Durch Oxydation der entsprechenden Pyrazolidone.

Verhalten: Die Pyrazolone sind gleich den anderen Pyrazolabkömmlingen schwache Basen, andererseits zeigen sie noch die sauren Eigenschaften der  $\beta$ -Ketonsäureester, sie bilden daher sowohl mit Säuren wie mit Basen unbeständige Salze. Mit den  $\beta$ -Ketonsäurederivaten haben sie auch eine Reihe anderer auf der Reactionsfähigkeit der zwischen den beiden CO-Gruppen befindlichen  $\text{CH}_2$ -Gruppe beruhender Umsetzungen gemeinsam: mit Benzaldehyd condensiren sie sich zu *Benzylidenverbindungen*, mit salpetriger Säure bilden sie *Isonitroso-* oder *Nitrosoderivate*, mit Diazobenzolsalzen mehr oder weniger stark gefärbte *Azoverbindungen* u. a. m. (vgl. B. 27, 782; 28, 625).

Für die Constitution der Pyrazolone kommen verschiedene Formulierungen in Betracht, wie:



Vom einfachsten Pyrazolon sind 2 Isomere gefunden worden, welche vielleicht gemäss den Formeln I und II zusammengesetzt sind; ebenso wurden auf verschiedenen Wegen 2 isomere den Formeln I und II entsprechende n-Phenylpyrazolone erhalten; der Formel II entspricht ferner das wichtigste Glied dieser Gruppe, das Antipyrin (S. 485). Vielfach ist es jedoch schwierig eine Entscheidung zwischen den verschiedenen möglichen Formulierungen zu treffen. Von der Hydroxylform (III) der Pyrazolone leiten sich die Alkoxyppyrazole ab (S. 481); dieselben entstehen auch aus Pyrazolonen durch verschiedene Alkylierungsmethoden neben den isomeren nach Formel II konstituirten n-Alkylderivaten (B. 28, 706, 1626).

Pyrazolon  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{NH}$  (?), Sdep. 156° entsteht aus Propiolsäureester oder Cumalinsäure (I, 481) mit Hydrazin, ferner aus der 4-Py-

razoloncarbonsäure (S. 485) u. a. m. (B. **27**, 791; J. pr. Ch. **51**, 43). Das isomere sog. **Isopyrazolon**  $\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}$  (?) Schmp.  $165^0$  wird aus der 3-Pyrazoloncarbonsäure gewonnen (B. **27**, 1662; **28**, 988).

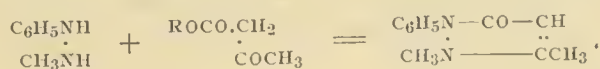
**3-Methylpyrazolon**  $\text{C}_3(\text{CH}_3)\text{H}_3\text{ON}_2$ , Schmp.  $215^0$ , wird aus Acetessigester oder Dehydracetsäure mit Hydrazin erhalten (J. pr. Ch. **39**, 132).

**n-Phenylpyrazolone**:  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $118^0$ , entsteht aus n-Phenyl-3- und -4-pyrazoloncarbonsäure, sowie aus 1-Phenyl-5-pyrazolidon,  $\text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $154^0$ , aus 1-Phenyl-3-pyrazolidon, aus n-Phenylpyrazolin durch aufeinander folgende Behandlung mit Brom und Kalilauge, u. a. m. (B. **28**, 35, 630; J. pr. Ch. **52**, 138).

**n-Phenyl-3-methylpyrazolon**  $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $127^0$ , aus Acetessigester oder Tetrolsäure (I, 284) mit Phenylhydrazin, ist das längst- und bestbekannte Pyrazolderivat (A. **238**, 147). Es giebt mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung  $\text{CO} \cdot \text{C} : (\text{CHC}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $107^0$  mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  ein Isonitroso derivat  $\text{CO} \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $157^0$ , das durch Oxydation Nitro- durch Reduction Amidophenylmethylpyrazolon liefert; letzteres wird auch durch Reduction von Phenylmethylpyrazolonazobenzol gewonnen, durch Oxydation giebt das Amidoderivat sog. Rubazonsäure  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{O}_2$ , Schmp.  $181^0$ , eine roth gefärbte Verbindung, die im Verhalten an die Purpursäure (I, 493) in der Harnsäuregruppe erinnert. Ueberführung des Amidopyrazolons in Keto- und Oxyphenylmethylpyrazolon s. B. **27**, R. 813.

Durch Oxydation mit Eisenchlorid giebt Phenylmethylpyrazolon unter Vereinigung von 2 Mol.: Pyrazolblau  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} - \text{CO} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO} - \text{NC}_6\text{H}_5$ ,  
 $\text{N} \equiv \text{C} \cdot \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$   
 das in Constitution und Verhalten dem Indigoblau (S. 469) ähnlich ist; gelinde Oxydationsmittel wie Phenylhydrazin und dergl., lassen das um 2 H-Atome reichere Bisphenylmethylpyrazolon entstehen, welches auch aus Phenylmethylpyrazolonsilber mit Jod sowie aus dem Diphenylhydrazon des Diacetbernsteinsäureesters (I, 509), gewonnen wird (vgl. S. 484). Durch Einwirkung von Diazomethan auf das Phenylmethylpyrazolon entsteht Phenylmethylmethoxypyrazol (S. 481), daneben in geringer Menge das isomere Antipyrin (vgl. B. **28**, 1626).

**Antipyrin**, 1,2,3-Phenyldimethylpyrazolon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} - \text{CO} - \text{CH}$   
 $\text{CH}_3\text{N} - \text{C} \equiv \text{CCH}_3$  Schmp.  $114^0$  wird als jodwasserstoffsäures Salz durch Erhitzen von Phenylmethylpyrazolon mit Jodmethyl und Methylalkohol auf  $100^0$  gewonnen. Es entsteht auch durch Condensation von sym. Methylphenylhydrazin mit Acetessigester (A. **238**, 160; B. **20**, R. 609):

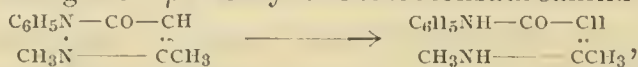


Antipyrin ist eine starke einsäurige Base, leicht löslich in Wasser und Alkohol, aus Aether krystallisirt es in glänzenden Blättchen. In der Heilkunde findet es als geschätztes Antipyreticum Anwendung; dem Antipyrin ähnlich wirkte dessen salicylsaures



Salz, das **Salipyrin**, sowie das homologe **Tolypyrin** oder  $\gamma$ -Tolyl-dimethylpyrazolon u. a. K.

Vom Antipyrin aus sind ganz ähnliche Derivate erhalten worden wie von Phenylmethylpyrazolon (vgl. auch B. 28, 623). Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird Antipyrin unter Rückbildung von Phenylmethylhydrazin gespalten. Beim Erhitzen von Antipyrin mit Natrium in Toluol, unter Durchleiten von  $\text{CO}_2$  wird die Bindung zwischen den beiden N-Atomen gelöst unter Bildung von  $\beta$ -Methylamidocrotonsäureanilid (B. 25, 769):

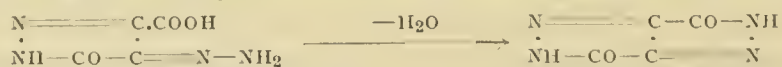


also eine ähnliche Ringspaltung wie die der Pyrazoline zu Trimethylen-diaminen (S. 483).

Isomer mit 1-Phenyl-3-methylpyrazolon ist das 1-Phenyl-5-methylpyrazolon  $\text{CH}_3\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $167^\circ$ , welches durch Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$  aus dem entsprechenden Pyrazolidon (S. 487) gewonnen wird; (vgl. auch B. 28, R. 78), durch Methylierung giebt es das mit Antipyrin isomere *giftige* Isantipyrin, (B. 25, R. 376; 28, 629).

Pyrazolonecarbonsäuren: Ihre Ester entstehen aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Keto- oder Aldehyddicarbonsäureestern; die Säuren zerfallen leicht in  $\text{CO}_2$  und Pyrazolone.

Pyrazolon-3-carbonsäure  $\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{COOH})=\text{N}-\text{NH}$ , Zers.  $250^\circ$ , der Methyl ester, Schmp.  $227^\circ$ , aus Oxalessigsäuremethylester oder Acetylendicarbonsäureester mit Hydrazin (B. 25, 3442; 26, 1722), giebt mit salpetriger Säure eine Isonitrosoverbindung  $\text{CO}-\text{C}(\text{NOH})-\text{C}(\text{COOH})=\text{N}-\text{NH}$ , Schmp.  $201^\circ$ , welche mit Hydrazinhydrat behandelt, das Hydrazid der Hydrazipyrazoloncarbonsäure liefert. Das Anhydrid dieser Säure, Zers.  $126^\circ$ , stellt einen symmetrischen dicyclischen Kern dar:



4-Hydrazipyrazolon-3-carbonsäure

Pyrazolonopyrazolon

den man auch als Dilactazams des Dioxobernsteinsäureosazons auffassen kann (B. 26, 2057). Durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung giebt die Pyrazolon-3-carbonsäure das auch auf verschiedenen anderen Wegen (S. 484) erhaltene Pyra-

zolon (Sdep.  $156^\circ$ ). Pyrazolon-4-carbonsäure  $\text{CO}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}=\text{N}-\text{NH}$ , der Aethylester, Schmp.  $181^\circ$ , entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester  $(\text{CO}_2\text{R})_2\text{CH}:\text{CH}:\text{C}(\text{CO}_2\text{R})_2$  mit Hydrazinhydrat neben Malonylhydrazid; die Säure giebt leicht durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ein mit dem aus der 3-Säure gewonnenen isomeres Pyrazolon, Schmp.  $165^\circ$  (S. 485) (B. 28, 988).

1-Phenylpyrazolon-4-carbonsäure  $\text{CO}-\text{CH}(\text{COOH})-\text{CH}=\text{N}-\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $93^\circ$  u. Z., ihr Aethylester, Schmp.  $118^\circ$ , entsteht aus Dicarboxylglutaconsäureester mit Phenylhydrazin, sowie aus Aethoxymethylenmalonsäureester (I, 480) und Phenylhydrazin. Die isomere 1-Phenyl-5-pyrazoloncarbonsäure, Schmp.  $181^\circ$ , entsteht in Form ihres Esters aus Oxalessigester und Phenylhydrazin. Beide Phenylpyrazoloncarbonsäuren geben dasselbe Phenylpyrazolon (S. 485) (B. 28, 41).

### Pyrazolidine.

Die Derivate des Tetrahydropyrazols oder Pyrazolidine gehen meist sehr leicht in Pyrazolinderivate über, haben

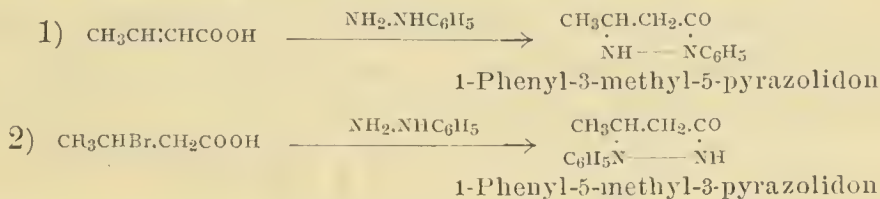


daher reducirende Eigenschaften. Das einfachste Pyrazolidin ist noch nicht bekannt:

**n-Phenylpyrazolidin**  $\begin{array}{c} \text{NH} \text{---} \text{NC}_6\text{H}_5 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  Oel, Sdep.  $160^\circ$  (20 mm), entsteht aus Trimethylenbromid mit Natriumphenylhydrazin (B. **26**, R. 402). Es geht schon durch den Luftsauerstoff in Phenylpyrazolin über; mit Jodmethyl und Alkali bildet es: **1-Phenyl-2-methylpyrazolidin**  $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{NC}_6\text{H}_5$ , Sdep.  $175\text{--}180^\circ$  (90 mm), durch Reduction des entsprechenden Pyrazolidons entsteht **1-Phenyl-3-methylpyrazolidin** (B. **26**, 107). **1,3,5-Triphenyl-2-methylpyrazolidin**, Schmp.  $110^\circ$ , entsteht durch Reduction von Triphenylpyrazoljodmethylat mit Natrium und Alkohol.

Pyrazolidincarbonsäuren sind durch Reduction von Pyrazolincarbonsäuren erhalten worden (B. **26**, R. 282).

Ketoderivate der Pyrazolidine: 1) **Pyrazolidone** entstehen aus  $\beta$ -Halogenfettsäuren oder  $\alpha,\beta$ -Olefin-carbonsäuren mit Hydrazinen. Bei Anwendung von Phenylhydrazin ist ein zweifacher Verlauf der Reaction möglich, je nachdem sich die secundäre oder die tertiäre Gruppe des Hydrazins mit der Carboxylgruppe der betreffenden Säure umsetzt:



Die so entstehenden Isomeren unterscheiden sich dadurch, dass die 1-Phenyl-5-pyrazolidone nur basische, die 1-Phenyl-3-pyrazolidone dagegen auch saure Eigenschaften besitzen; durch Oxydation geben die Pyrazolidone leicht Pyrazolone, durch Reduction mit Natrium und Alkohol z. Th. Pyrazolidine (s. o.).

**Pyrazolidon**  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}$ , Sdep.  $133\text{--}135^\circ$ , aus Acrylsäure und Hydrazin, ist lediglich Base, durch Oxydation bildet es leicht Pyrazolon (J. pr. Ch. **51**, 73). **1-Phenyl-5-pyrazolidon**  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $78^\circ$ , entsteht aus  $\beta$ -Halogenpropionsäuren mittelst Natriumformylphenylhydrazin oder aus Acrylsäure mit Phenylhydrazin in Toluollösung (B. **28**, 626), ist nur Base und giebt durch Oxydation Phenylpyrazolon vom Schmp.  $118^\circ$  (S. 485); das isomere **1-Phenyl-3-pyrazolidon**  $\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $119\text{--}121^\circ$ , aus  $\beta$ -Halogenpropionsäuren mit freiem Phenylhydrazin gewonnen (B. **24**, R. 234), besitzt auch saure Eigenschaften und liefert durch Oxydation Phenylpyrazolon vom Schmp.  $154^\circ$ .

**1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon**, Schmp.  $84^\circ$ , Sdep.  $321^\circ$ , aus Crotonsäure und Phenylhydrazin oder sym.  $\beta$ -Phenylhydrazidobuttersäure (B. **27**, R. 687), Base, giebt leicht 1,3-Phenylmethylpyrazolon; durch Methylierung liefert es **1,2,3-Phenyldimethylpyrazolidon**, *Hydroantipyrin*, Schmp.  $146^\circ$ , das sich nicht durch Oxydation in Antipyrin überführen lässt (B. **26**, 103). **1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolidon**, Schmp.  $127^\circ$ , aus  $\alpha\text{-}\beta$ -Phenylhydrazidobuttersäure, hat auch saure Eigenschaften; durch Oxydation entsteht 1,5-Phenylmethylpyrazolon (S. 485).

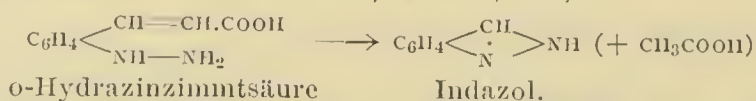
2) Diketopyrazolidine sind die cyclischen Hydrazide der Malonsäuren: 3,5-Diketopyrazolidin, *Malonylhydrazin*  $\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}$  Oel, aus Malonestersäure mit Hydrazin (B. 28, R. 159); 1-Phenyl-3,5-diketopyrazolidin, *Malonylphenylhydrazin*, Schmp. 192°, aus Malonestersäurephenylhydrazid (B. 25, 1506).

## 2. Indazole.

Wie den Pyrrolen die Benzopyrrole oder Indole, so entsprechen den Pyrazolen Benzopyrazole oder Indazole.

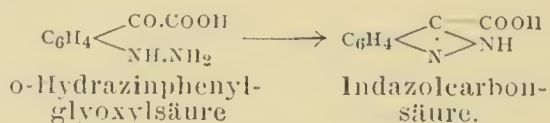
Es giebt zwei isomere Reihen von N-alkylieren Indazolen, die einen bilden sich durch Einwirkung von Jodalkylen auf Indazol und dessen Homologe; die anderen, Isindazole genannt, durch Synthese aus orthosubstituirten  $\alpha$ -Alkylphenylhydrazinen, haben daher den Alkylrest an dem dem Benzolkern benachbarten N-Atom; folglich muss in den isomeren n-Alkylindazolen der Alkylrest an dem zweiten ( $\beta$ -) N-Atom stehen und dem einfachsten Indazol, von dem sie sich ableiten, folgende Formel zukommen:  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \cdot \\ \text{N} \end{smallmatrix}\rangle\text{NH}$ . Der hypothetische Grundkörper der Isindazole:  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}\rangle\text{N}$  ist daher das eigentliche Benzopyrazol.

Indazole entstehen 1) aus den o-Hydrazinzimmtsäuren (S. 273) durch Erhitzen (E. Fischer u. Tafel, A. 227, 303):

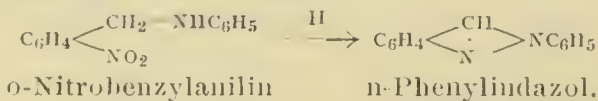


Es ist bemerkenswerth, dass sich bei dieser Reaction nicht ein lactamartiges Anhydrid der Hydrozimmtsäure bildet; dieses würde einen sieben-gliedrigen Ring enthalten (vgl. S. 434). Durch gelinde Oxydation von o-Hydrazinzimmtsäure bildet sich Indazolessigsäure (s. u.).

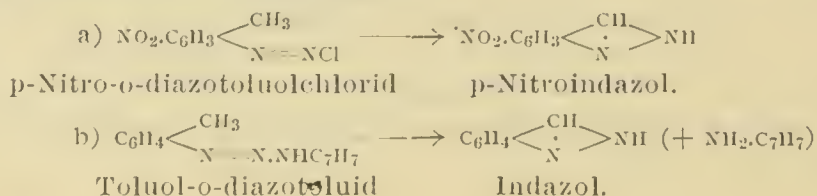
2) Aus o-Hydrazinacetophenonen oder o-Hydrazinphenylglyoxylsäuren durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt:



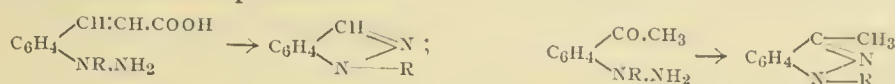
3) Durch Reduction von o-Nitrobenzylanilinen (S. 171) entstehen n-Phenylindazole (B. 24, 961; 27, 2899):



4) Ferner entstehen Indazole aus o-Diazotoluolverbindungen (B. 26, 2349) durch vorsichtige Zersetzung:



Isindazole entstehen 1) aus  $\alpha$ , $\alpha$ -Alkylhydrazinzimmtsäuren oder  $\alpha$ , $\alpha$ -Alkylhydrazinacetophenonen:



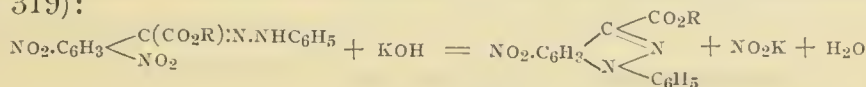
2) Aus  $\alpha$ -Amidoketoximen durch Einwirkung von Eisessig und Essigsäureanhydrid (B. **26**, 1903):



$\alpha$ -Amidoacetophenonoxim

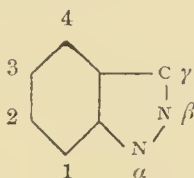
$\alpha$ , $\gamma$ -Acetylmethylisindazol.

3) An die Pyrazolsynthesen erinnert die Bildung eines Isindazolderivats aus dem Phenylhydrazon des  $\alpha$ , $p$ -Dinitrophenylglyoxylsäureesters (B. **22**, 319):



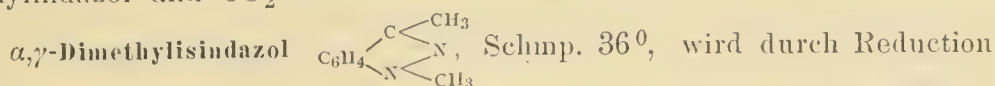
2-Nitro- $n$ -phenyl- $\gamma$ -isindazolcarbonsäureester.

Eigenschaften: Indazole sind meist krystallinische, schwach basische Körper, welche gegen Oxydationsmittel ziemlich beständig sind;  $\beta$ -Phenylindazol wird durch Chromsäure zu Azobenzolcarbonsäure gespalten. Hydroprodukte bilden sich nur schwierig. Die freie Imidgruppe wird durch Jodalkyl bei 100° alkylirt. Die Isindazole gleichen im Allgemeinen den Indazolen. Die Substituenten, des Pyrazolrings werden mit  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , die des Benzolrings mit Bz 1-, 2-, 3-, 4- bezeichnet:



**Indazol**  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ , Schmp. 146°. Sdep. 270°, entsteht ausser nach den oben angegebenen Reactionen auch durch Diazotiren von  $\alpha$ -Amidobenzaldehyd (B. **25**, 1754); mit  $\text{NO}_2\text{Na}$  giebt es Nitrosoindazol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{NO}$ , Schmp. 74°.  $\gamma$ -Methylindazol  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Schmp. 113°, Sdep. 281°, aus  $\alpha$ -Hydrazinacetophenon giebt mit Acetylchlorid  $\beta$ -Acetyl- $\gamma$ -methylindazol  $\text{C}_7\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{COCH}_3$ , Schmp. 72° (B. **24**, 2380), mit Jodmethyl  $\beta$ , $\gamma$ -Dimethylindazol  $\text{C}_7\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$ , Schmp. 80°.  $\beta$ -Phenylindazol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2.\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 84°, Sdep. 345°, liefert mit  $\text{JCH}_3$  ein Jodmethylat, Schmp. 188°, und wird durch  $\text{CrO}_3$  zu Azobenzolcarbonsäure oxydirt (B. **24**, 3058, **27**, 48). Bz-2-Nitroindazol  $\text{NO}_2.\text{C}_6\text{H}_3(\text{CN}_2\text{H}_2)$ , Schmp. 181°, entsteht beim Diazotiren von Nitro- $\alpha$ -toluidin neben Nitrokresol (B. **26**, 2349).

$\gamma$ -Indazolecarbonsäure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{COOH}$ , Schmp. 259° u. Z., entsteht aus  $\alpha$ -Hydrazinphenylglyoxylsäure, die aus Isatinsäure (S. 254) gewonnen wird, und somit den Uebergang von der Indol- zur Indazolgruppe bildet (B. **26**, 217); die Indazolecarbonsäure zerfällt beim Erhitzen in Indazol und  $\text{CO}_2$ .  $\gamma$ -Indazolessigsäure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2.\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 169° u. Zers., entsteht durch gelinde Oxydation von  $\alpha$ -Hydrazinzimmtsäure und giebt beim Erhitzen  $\gamma$ -Methylindazol und  $\text{CO}_2$ .



von Nitroso- $\alpha$ -äthylamidoacetophenon erhalten;  $\alpha$ , $\beta$ -Acetylmethylisindazol  $\text{C}_7\text{H}_4$



$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{COCH}_3$ , Schmp.  $103^\circ$  (B. **26**, 1903),  $\alpha$ -Aethyl- $\gamma$ -isindazolessigsäure  $\text{C}_7\text{H}_4(\text{CH}_2\text{COOH})\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , Schmp.  $132^\circ$ , aus Nitroso-o-äthylamidozimmtsäure.

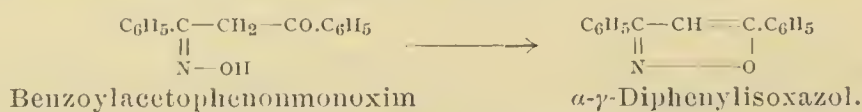
Hydroindazolderivate:  $\beta$ -Phenyldihydroindazol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{NC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $138^\circ$ , wird durch Reduction von Phenylindazol mit Na und Alkohol, Bz-Nitro- $\alpha$ -phenyldihydroindazol- $\gamma$ -carbonsäure  $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CH.COOH} \\ \text{NH} \\ \text{N.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $235^\circ$ , durch Reduction von Nitrophenylindazolcarbonsäure (A. **264**, 149) gewonnen.

Indazon oder *Benzopyrazolon* ist das innere Anhydrid oder Lactam der o-Hydrazinbenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{NH}$  (A. **212**, 333).

Benzodipyrazolone sind das Hexahydrobenzodipyrazolon  $\text{NH} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{NH}$ , Schmp.  $257^\circ$ , aus Succinylbernsteinsäureester und Hydrazin und Dicarbobenzodi-n-phenylpyrazolon  $(\text{COOH})_2\text{C}_6 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{NC}_6\text{H}_5)_2$  aus Hydrochinontetracarbonsäureester und Phenylhydrazin (Am. Ch. J. **12**, 379).

### 3. Isoxazolgruppe.

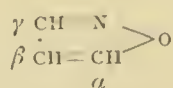
Isoxazol ist das dem Pyrazol oder Pyrro-[ $\alpha$ ]-monazol entsprechende Azol des Furfurans: *Furo*-[ $\alpha$ ]-monazol. Gemäss der ähnlichen Structur haben die Isoxazole ähnliche Bildungsweisen wie die Pyrazole; wie letztere aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Diketoverbindungen, so entstehen die Isoxazole aus den Monoximen von  $\beta$ -Diketonen und  $\beta$ -Ketonaldehyden oder Oxymethylenketonen durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung (Claisen, B. **24**, 3906):



Eigenschaften: Diejenigen Isoxazole, in denen die benachbarte Methingruppe des N-Glieds substituirt ist, sind sehr beständige Körper; ist diese CH-Gruppe nicht substituirt, so tritt sehr leicht, besonders unter dem Einfluss von Na-alkoholat, *Umlagerung* in Nitrile von  $\beta$ -Ketonsäuren ein:



Gleich den Pyrazolen sind die Isoxazole schwache Basen. Die Substituenten des hypothetischen einfachsten Isoxazols bezeichnet man nach folgendem Schema:



$\gamma$ -Methylisoxazol  $\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}-\text{O}$ , Sdep.  $118^\circ$ , ist beständig, entsteht aus Hydroxylamin und Oxymethylenaceton neben dem isomeren  $\alpha$ -Methylisoxazol  $\text{N}\equiv\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}$ , Sdep.  $122^\circ$ , das sich leicht in Acetessigsäurenitril umlagert (B. **25**, 1787).  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trimethylisoxazol

$\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{O}$ , Schmp.  $3,5^\circ$ , Sdep.  $248^\circ$  aus Methylacetylacet-

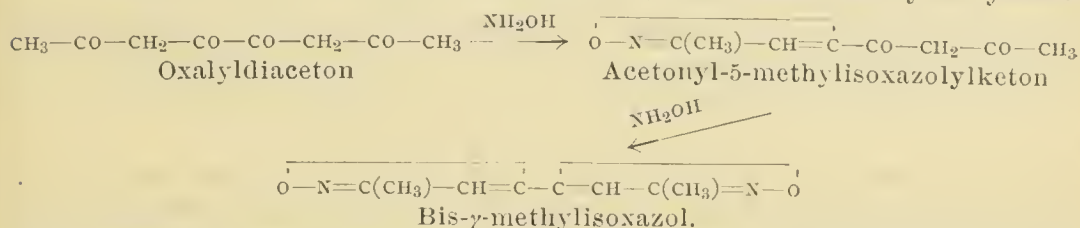
oxim, sowie aus Nitroäthan durch Alkali (J. Ch. Soc. 1891, 410); über Ringspaltungen durch Reduction s. B. 24, 3912.

**Isoxazolcarbonsäuren:** Ihre Ester entstehen aus den Oximen von Ketonoxalestern:



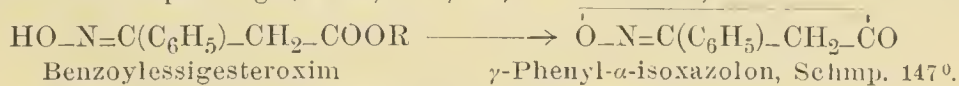
Die freien Säuren können nicht in  $\text{CO}_2$  und Isoxazole gespalten werden, sondern zersetzen sich vollkommen beim Erhitzen (B. 24, 3908).

**Bisoxazole** entstehen aus Oxalyldiketonen mit Hydroxylamin:



Das hierbei als Zwischenproduct auftretende Acetonyl- $\gamma$ -methylisoxazolylketon wird auch durch Condensation von  $\gamma$ -Methylisoxazol- $\alpha$ -carbon-säureester mit Aceton gewonnen (B. 24, 3910).

**Isoxazolone:** Ketoderivate des hypothetischen Dihydroisoxazols sind die Isoxazolone, welche den Pyrazolonen oder Laktazamen entsprechen, und daher auch als *Laktazone* oder *Laktoxime* (S. 484) bezeichnet werden können; sie entstehen aus den Oximen der  $\beta$ -Ketonsäureester durch Alkoholabspaltung (B. 24, 140; 28, 2731 u. a. O.):



$\gamma$ -Methylisoxazon  $\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{O}$ , Schmp.  $170^\circ$ , aus Acetessigester-oxim.  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -imidoisoxazolin  $\text{O}-\text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{C}}:(\text{NH})$ , Schmp.  $111^\circ$ , entsteht aus Cyanacetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CN}$  oder Benzodiacetonitril und Hydroxylamin (B. 27, 1095; J. pr. Ch. 47, 124).  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -benzoyl- $\beta$ -isoxazon, Schmp.  $175^\circ$ , entsteht aus Benzoylformoin (S. 379) und Hydroxylamin (B. 25, 3468):



#### 4. Indoxazen- oder Benzisoxazolgruppe.

Benzisoxazole oder Indoxazene entstehen aus den Oximen von o-Halogen- oder o-Nitrobenzophenonen (S. 343, B. 25, 1498) (vgl. Bildungsweise 3 der Isindazole S. 489):



Das einfachste Indoxazen, welches sich aus Brom- oder o-Nitrobenzaldoxim bilden sollte, scheint nicht beständig zu sein, sondern sich sofort in Salicylnitril umzulagern (vgl. Isoxazole S. 490) (B. 26, 1253). **Phenylindoxazen**  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_2$ , Schmp.  $84^\circ$ , Sdep.  $331-336^\circ$ , ist sehr beständig; mit rauchender Salpetersäure liefert es ein Dinitroderivat. Durch Reduction mit Na und Alkohol wird es gespalten zu o-Phenobenzylamin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2 \\ \searrow \text{OH} \end{array}$  (B. 28, R. 604). Weitere Indoxazenderivate s. B. 27, 1452; 28, 1872. R. 290.

### 5. Glyoxaline oder Imidazole.

Das Glyoxalin oder Imidazol ist metamer mit dem Pyrazol; es kann wie dieses als Ring-azosubstitutionsproduct des Pyrrols (S. 475) aufgefasst und demgemäss als *Pyrro-[b]-monazol*  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \vdots \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} \text{>NH}$  bezeichnet werden. Andererseits kann man die Glyoxaline, ebenso wie die ringhomologen Pyrimidine (s. d.), als cyclische Amidine auffassen (I, 265).

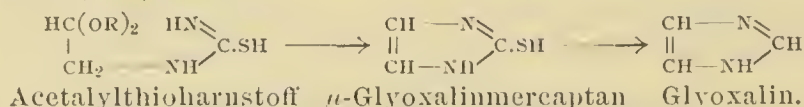
Glyoxaline bilden sich 1) durch Condensation von Glyoxal und anderen o-Diketoverbindungen mit  $\text{NH}_3$  und Aldehyden (B. **15**, 2706):



Bei der Einwirkung von  $\text{NH}_3$  auf Glyoxal allein bildet sich schon Glyoxalin, was auf theilweiser Spaltung des Glyoxals in Formaldehyd und Ameisensäure beruht.

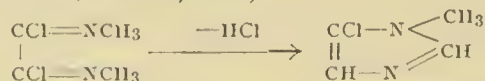
Verwandt mit dieser Reaction ist auch die Bildung von Glyoxalinen aus 1,2-Diketonen und Aminen der Formel  $\text{RCH}_2\text{NH}_2$ ; aus Benzil mit Benzylamin entsteht *Triphenyl-n-benzylglyoxalin*, mit Aethylamin *Diphenyl-μ-methyl-n-aethylglyoxalin* (B. **28**, R. 302).

2) Aus Acetalyl- und Acetonylthioharnstoffen und ähnlichen Körpern entstehen durch innere Condensation Mercaptane von Glyoxalinen, die durch Oxydation unter Abspaltung von  $\text{SO}_4\text{H}_2$  Glyoxaline liefern (B. **22**, 1353; **25**, 2354; **26**, 2204):



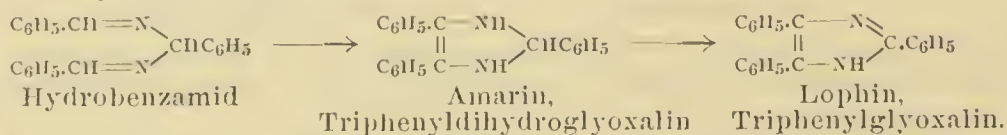
Acetalylthioharnstoff    μ-Glyoxalimercaptan    Glyoxalin.

3) Aus Alkylimidchloriden der Oxalsäure entstehen in eigenthümlicher Reaction Chlorsubstitutionsproducte von Glyoxalinen, die durch Reduction Glyoxaline geben (A. **214**, 278):

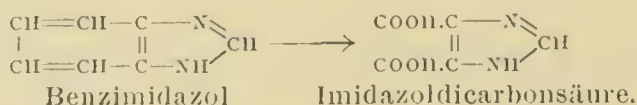


Dimethyloximidchlorid    α-Chlor-n-methylglyoxalin.

4) Hydrobenzamid (S. 174) und ähnlich zusammengesetzte aromatische Aminderivate lagern sich beim Erhitzen in Dihydroglyoxaline um, die leicht Glyoxaline liefern:



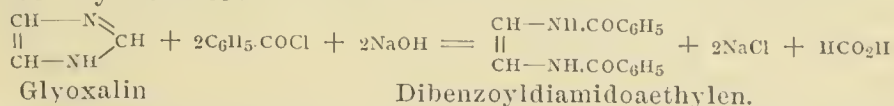
5) Theoretisch wichtig ist die Bildungsweise der Glyoxalindicarbonsäure aus Benzoglyoxalin oder Benzimidazol (S. 495) durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  (A. **273**, 339):



Eigenschaften: Die Glyoxaline sind stärker basisch als die isomeren Pyrazole; der Imidwasserstoff kann durch Metalle, vorzüglich Silber, sowie mittelst Jodalkyl durch Alkylreste ersetzt werden; die tertiären



Basen addirt energisch Jodalkyle. Beim Erhitzen lagern sich n-Alkylglyoxaline um, indem der Alkylrest an das zwischen den beiden N-Gliedern befindliche ( $\mu$ -) C-Atom wandert. Acidylgruppen sind nur schwierig einzuführen und werden leicht abgespalten; Benzoylchlorid und Natronlauge bewirken eigenthümlicher Weise schon bei 0° Spaltung in Carbonsäuren und Dibenzoyldiamine:



Gegen Reductionsmittel sind die Glyoxaline sehr beständig, auch durch Oxydationsreagentien werden sie wenig verändert; Wasserstoffsuperoxyd bildet Oxamide.

Die Stellung der Substituenten im Glyoxalin wird folgendermaassen bezeichnet:  $\begin{array}{c} (\alpha) \text{NC} \text{---} \text{N} \text{---} \text{CH} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ (\beta) \text{HC} \text{---} \text{NH} \end{array}$  ( $\mu$ ); die  $\mu$ -Alkylderivate benennt man auch, da

sie hauptsächlich aus Glyoxal mit  $\text{NH}_3$  und Aldehyden gewonnen werden, je nach dem zur Synthese angewandten Aldehyd als *Glyoxalaethylin*, *Glyoxalpropylin* u. s. w.

Geschichte: Entdeckt wurde das Glyoxalin von Debus 1856 als Einwirkungsproduct von  $\text{NH}_3$  auf Glyoxal, eine Reaction, die Radziszewski 1882 aufklärte und auf andere Diketone ausdehnte. Die von Wallach 1876 aus Dialkyloximidchloriden dargestellten eigenthümlichen Basen, *Oxaline*, erwiesen sich später ebenfalls als Glyoxaline. 1882 stellte Japp besonders auf Grund der Erkenntniss der Beziehungen zwischen Lophinen und Glyoxalinen, die heute allgemein angenommene Constitutionsformel für Glyoxalin auf, die durch neuere Synthesen von Wohl und Markwaldt und von Bamberger bestätigt wurde.

**Glyoxalin, Imidazol**  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ , Schmp. 90°, Sdep. 263°, neben *Glycosin* aus Glyoxal und  $\text{NH}_3$ , besser unter Zusatz von Formaldehyd (A. 277, 336), ferner aus Imidazolyl- $\mu$ -mercaptan, sowie aus seiner Dicarbonsäure gewonnen, ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser; die mit Alkali versetzten Lösungen phosphoresciren an der Luft (vgl. Lophin). Es bildet Salze mit allen Säuren ausser Kohlensäure: Silbernitrat fällt *Glyoxalin-silber*  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{Ag}$ , Jodmethyl bildet n-Methylglyoxalin  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{.CH}_3$ , Schmp. -6°, Sdep. 199°, spec. Gew. 1,0363, welches auch aus Dimethyloximidchlorid nach Bildungsweise 3) (S. 492) entsteht. n-Phenylglyoxalin  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2\text{.C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 13°, Sdep. 276°, entsteht aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2) (S. 492).

$\mu$ -Methylglyoxalin, *Glyoxalaethylin*, *Paraglyoxalmethylin*  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Schmp. 137°, Sdep. 267°, wird durch Umlagerung von n-Methylglyoxalin (s. o.) oder aus Glyoxal, Aethylaldehyd und  $\text{NH}_3$  gewonnen; mit Jodaethyl bildet es  $\mu$ -Methyl-n-aethylglyoxalin  $\text{C}_3\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{N}_2\text{.C}_2\text{H}_5$ , Sdep. 213°, das auch aus Diaethyloximidchlorid entsteht und dem *Atropin* (s. d.) ähnliche physiologische Wirkungen zeigt.  $\mu$ -Aethylglyoxalin, *Glyoxalpropylin*  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_2$ , Schmp. 80°, Sdep. 268°.

$\alpha$ -Methylglyoxalin  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Sdep. 263°, aus seinem Mercaptan nach Bildungsweise 2) (S. 492) (B. 26, 2204).  $\alpha,\beta,\mu$ -Trimethylglyoxalin  $\text{C}_3(\text{CH}_3)_3\text{N}_2\text{H}$ , Schmp. 183°, Sdep. 271°, aus Diacetyl,  $\text{NH}_3$  und Aldehyd.  $\alpha,\beta,\mu$ -Triphenylglyoxalin, *Lophin*, Schmp. 275°, entsteht 1) aus Benzil, Benzaldehyd und  $\text{NH}_3$ , 2) aus Hydrobenzamid durch Destillation oder Amarindurch Oxydation, 3) aus Triphenylkyanidin oder Triphenyltricyan (s. d.)

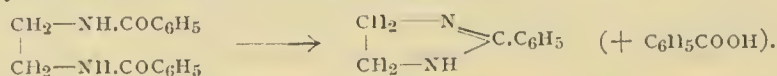
durch Reduction unter  $\text{NH}_3$ -Abspaltung. Das Lophin (von  $\lambda\acute{o}\phi\omicron\varsigma$ , Federbusch, in Bezug auf seine büschelige Krystallform) besitzt in hohem Maasse die Eigenschaft, beim Schütteln mit alkoholischer Kalilauge zu leuchten; es spaltet sich dabei in  $\text{NH}_3$  und Benzoësäure.

Halogenderivate der Glyoxaline bilden sich durch Substitution, ferner aus Dialkyloximidchloriden durch  $\text{HCl}$ -Abspaltung (s. o.): Tribromglyoxalin  $\text{C}_3\text{Br}_3\text{N}_2\text{H}$ , Schmp.  $214^\circ$ , aus Glyoxalin und Brom; Chlor- $n$ -methylglyoxalin  $\text{C}_3\text{H}_2\text{ClN}_2\cdot\text{CH}_3$ , Sdep.  $205^\circ$ , und Chlor- $n,\mu$ -dimethylglyoxalin  $\text{C}_3\text{HCl}(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$ , Sdep.  $218^\circ$ , aus Dimethyl- und Diaethyloximidchlorid.

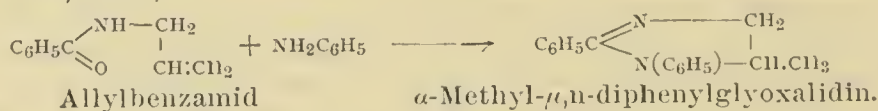
Sulphydroderivate entstehen aus Acetalyl- oder Acetonylthioharnstoffen und ähnlichen Körper durch Condensation (S. 492):  $\mu$ -Imidazolylmercaptan  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{SH})\text{N}_2$ , Schmp.  $222^\circ$  u. Z., giebt mit Jodmethyl Imidazolyl- $\mu$ -methylsulfid  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{SCH}_3)\text{N}_2$ , Schmp.  $139^\circ$ , (B. 25, 2359).  $\alpha,\beta$ -Diphenylglyoxalin- $\mu$ -mercaptan  $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HN}_2(\text{SH})$  entsteht aus Benzoïn mit Thioharnstoff (A. 284, 8).

$\alpha,\beta$ -Glyoxalindicarbonsäure  $\text{C}_3\text{H}_2(\text{COOH})_2\text{N}_2$  aus Dioxyweinsäure,  $\text{NH}_3$  und Formaldehyd (A. ch. ph. 24, 525) und durch Oxydation von Benzoglyoxalin gewonnen (A. 273, 339), zerfällt beim Erhitzen glatt in  $\text{CO}_2$  und Glyoxalin.

**Hydroglyoxaline:** Glyoxaline können nicht zu Hydroderivaten reducirt werden. Dihydroglyoxaline oder Glyoxalidine entstehen 1) aus Acidylderivaten des Aethylendiamins:



2) Dihydroglyoxaline sind wahrscheinlich auch die aus Allylacetamid und Allylbenzamid mit Chlorhydraten aromatischer Basen entstehenden Substanzen (B. 28, 1665):

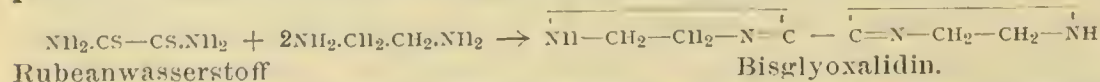


$\mu$ -Methylglyoxalidin, *Lysidin*  $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array} \text{C}\cdot\text{CH}_3$ , Schmp.  $105^\circ$ , Sdep.  $195-198^\circ$ , entsteht durch Erhitzen von Aethylendiaminchlorhydrat mit Natriumacetat; es bildet ein sehr leicht lösliches Harnsäuresalz, und wird daher gegen Gicht empfohlen (B. 27, 2952). Aehnlich verhalten sich die homologen Glyoxalidine wie  $\mu$ -Aethyl-,  $\mu$ -Propylglyoxalidin (B. 28, 1173, 1176).

$\mu$ -Phenylglyoxalidin, *Aethylenbenzamidin*  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2$ , Schmp.  $101^\circ$ , entsteht auch aus Aethylendiamin und Thiobenzamid (B. 25, 2135).

$\alpha,\beta,\mu$ -Triphenyldihydroglyoxalin, *Amarin*  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2 = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}-\text{NH} \\ | \quad \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}-\text{NH} \end{array} \text{CHC}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $113^\circ$ , aus Hydrobenzamid durch Umlagerung, bildet mit Jodalkylen: Dialkylderivate, besitzt daher zwei Imidgruppen; durch Oxydation bildet es Lophin (S. 493). Analog zusammengesetzt ist das Furfurin oder Trifuryldihydroglyoxalin (S. 493).

Biglyoxalidin ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2$ ) $_2$ , Schmp.  $290-300^\circ$ , ist das Condensationsproduct von Rubeanwasserstoff mit Aethylendiamin (B. 24, 1846):



Tetrahydroglyoxalidine sind aus Aethylenanilin mit Aldehyden erhalten worden (B. 20, 732):



Triphenyltetrahydroglyoxalin, Schmp. 137°.

Zu den Keto-, Thio- und Imidosubstitutionsproducten von Hydroglyoxalinen gehören eine Reihe cyclischer Harnstoff-, Thioharnstoff- und Guanidinderivate, die grösstentheils schon bei den Fettkörpern beschrieben worden sind:

1) Ketoglyoxalidine, Imidazolone oder Ureine entstehen aus  $\alpha$ -Ureïdketoverbindungen durch innere Condensation: Imidazolone  $\begin{array}{c} \text{CH—NH} \\ | \\ \text{CH—NH} \end{array} > \text{CO}$ , Schmp. 105°, entsteht aus Acetylharnstoff (vgl. S. 492); verschiedene Ureine werden aus Benzoïn und Benzil mit Harnstoffen erhalten (vgl. B. 25, 2357; 27, 1038, 1144, 2203; Gaz. chim. Ital. 19, 563).

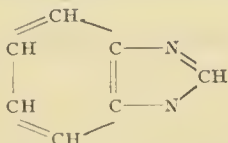
2) Keto- und Thiotetrahydroglyoxaline sind die cyclischen Alkylharnstoffe und -thioharnstoffe, wie *Aethylenharnstoff* und -*thioharnstoff* u. a. (I, 392, 400).

3) Diketo- und Imidoketotetrahydroglyoxaline sind die Hydantoïne und Glyocyamine, wie *Hydantoïn*, *Kreatinin* u. a. (I, 393, 403).

4) Triketo- und Imidodiketotetrahydroglyoxaline sind: *Oxalylharnstoff* oder *Parabansäure* (I, 489) und das *Oxalylguanidin* (B. 26, 2552).

## 6. Benzoglyoxaline oder Benzimidazole.

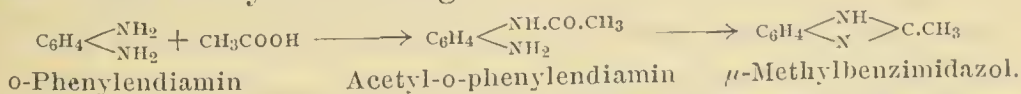
Die Benzimidazole, auch cyclische Amidine, Anhydrobasen und Aldehydine genannt, enthalten den Glyoxalin- oder Imidazolring in Vereinigung mit einem Benzolring:



Ihre nahen Beziehungen zum Glyoxalin erhellen besonders daraus, dass Benzimidazol durch Oxydation in Glyoxalindicarbonsäure übergeführt wird (S. 492).

Bildungsweisen der Benzimidazole (vgl. S. 82):

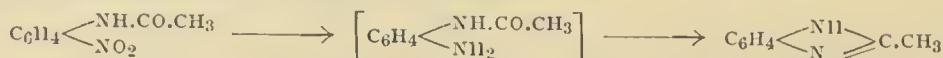
1) Durch Condensation von o-Phenylendiaminen mit Carbonsäuren, bez. deren Anhydriden oder Chloriden, unter Austritt von H<sub>2</sub>O (Ladenburg, B. 8, 677; 11, 826), als Zwischenproducte entstehen dabei Acidylverbindungen:



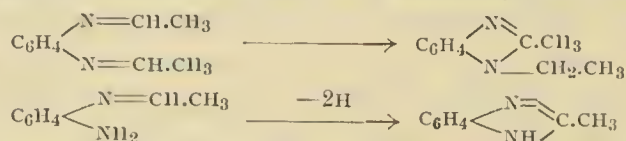
Auch Diacidyl-o-phenylendiamine geben Benzimidazole (B. 23, 1876; 25, 1992); wie einbasische reagiren auch die Anhydride zweibasischer Carbonsäuren, z. B. entsteht aus Bernsteinsäureanhydrid und o-Phenylendiamin *Benzimidazol- $\mu$ -propionsäure* (B. 27, 2773). Wie die o-Phenylendiamine reagiren auch o-Naphtylendiamine u. a. K.



2) Ferner entstehen Benzimidazole durch Reduction acidylirter o-Nitraniline, wobei sich ebenfalls als Zwischenproducte acidylirte o-Phenylendiamine bilden (Hobrecke, B. 5, 920):



3) N-alkylirte Benzimidazole entstehen bei Einwirkung von Aldehyden auf o-Diamine (Aldehydine von Ladenburg, B. 11, 590). Das wahrscheinlich zunächst auftretende Dialkyliden-o-diamin, lagert sich dabei sogleich in das n-alkylirte Imidazol um (B. 20, 1585); als Nebenproduct bildet sich das nicht alkylirte Imidazol aus der Monalkylidenverbindung:



Auch monalkylirte o-Diamine liefern Benzimidazole (B. 25, 2826).

Eigenschaften: Die Benzimidazole verhalten sich den Glyoxalinen sehr ähnlich (S. 492); indessen treten die basischen Eigenschaften hinter den salzbildenden der Imidgruppe einigermaßen zurück: Die Benzimidazole sind meist schon in wässrigen Alkalien löslich. Alkylreste können leicht, Säurereste schwieriger in die Imidgruppe eingeführt werden; Benzoylchlorid und Natronlauge spaltet, ähnlich wie bei den Glyoxalinen, schon bei 0° den Imidazolring unter Bildung dibenzoylirter o-Diamine. Gegen Reductions- und Oxydationsreagentien sind sie beständig. Einige Benzimidazolderivate besitzen die Eigenschaft Baumwolle ohne Beizen zu färben (B. 26, 2760), worin sie den Benzoxazolen (S. 499) und Benzothiazolen (S. 502) gleichen.

Die Zahl der bekannt gewordenen Benzimidazole ist eine grosse, vgl. Kühling: Stickstoffhaltige Orthocondensationsproducte S. 177—210.

**Benzimidazol**, o-Phenylformamidin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N=C} \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}$ , Schmp. 167°, aus Ameisensäure und o-Phenylendiamin, sowie durch Einwirkung von Chloroform und Kali auf o-Phenylendiamin (B. 28, R. 392) gewonnen, wird durch  $\text{MnO}_4\text{K}$  z. Th. zu Glyoxalindicarbonsäure oxydirt.  $\mu$ -Methylbenzimidazol, o-Phenylacetamidin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N=C} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.CH}_3$ , Schmp. 176°.  $\mu$ -Phenylbenzimidazol, Phenylbenzamidin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N=C} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 291°, entsteht auch durch Umlagerung von o-Amidobenzophenonoxim (S. 343), B. 24, 2386).

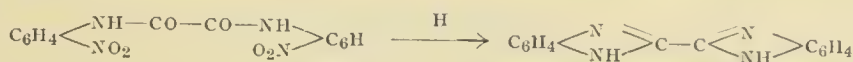
$\mu$ -Methyltolimidazol, o-Toluylenacetamidin  $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{N=C} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.CH}_3$ , Schmp. 199°, aus m,p-Toluyldiamin mit Eisessig oder Acetaldehyd, giebt mit Jodmethyl n, $\mu$ -Dimethyltolimidazol, Schmp. 142°, dann dessen Jodmethylat, Schmp. 221°; Silbernitrat fällt das Silbersalz  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{Ag})$ ; durch Einwirkung von Chlorkalk wird der Imidwasserstoff durch Chlor ersetzt, das sehr leicht seinen Platz mit einem Benzolwasserstoffatom wechselt:  $\text{C}_7\text{H}_6 \begin{array}{c} \text{N=C} \\ \text{NCl} \end{array} \text{C.CH}_3 \longrightarrow \text{C}_7\text{H}_5\text{Cl} \begin{array}{c} \text{N=C} \\ \text{NH} \end{array} \text{C.CH}_3$ ; man kann diesen Prozess der Chlorirung fortsetzen, bis alle H-Atome des Benzolkerns durch Chlor ersetzt wird und erhält schliesslich n-Chlor- $\mu$ -methyltrichlortolimidazol  $\text{CH}_3\text{.C}_6\text{Cl}_3 \begin{array}{c} \text{N=C} \\ \text{NCl} \end{array} \text{C.CH}_3$ .

n-Acetyl- $\mu$ -methylimidazol  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2\text{.COCH}_3)$  bildet sich aus dem Silbersalz mit Acetylchlorid, das n-Benzoylderivat, Schmp. 92°.

aus der Base mit Benzoylchlorid, Benzoylchlorid und Natronlauge giebt Dibenzoyltoluylendiamin. Mit Benzaldehyd kondensirt sich das  $\mu$ -Methyltolimidazol zu Cinnamyltolimidazol  $C_7H_6 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot C_6H_5$ , mit Phthal-säureanhydrid zu einem *Phthalon* (vgl. Chinophthalon), welches durch Oxydation mit  $MnO_4K$  in *Tolimidazol- $\mu$ -carbonsäure*  $C_8H_7N_2 \cdot COOH$  übergeht.

Ueber *polymere* Benzimidazole vgl. B. 25, 2712.

**Bisbenzimidazole** gewinnt man durch Reduction von o-Nitrooxaniliden (A. 209, 257):



Bisbenzimidazol, Schmp. über 300°.

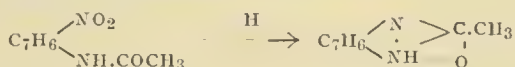
**Benzobisimidazole** bilden sich aus o-Diamidobenzimidazolen mit Carbon-säuren (B. 22, 1652):



o-Diamidobenzo- $\mu$ -methylimidazol Benzobis- $\mu$ -methylimidazol Schmp. 145°

Hydrirte Benzimidazole, Benzimidazoline sind nicht mit Sicherheit bekannt; man fasst als solche die aus monalkylirten o-Diaminen und Aldehyden gewonnenen primären Einwirkungsproducte auf, welche leicht unter H-Abgabe in Benzimidazole übergehen (B. 25, 2827); ähnlich verhalten sich Condensationsproducte des Acetessigesters mit o-Tolylendiamin (B. 25, 606), Aus Dibenzolsulfon-o-phenylendiamin mit Methylenjodid entsteht ferner ein **Dibenzolsulfonmethylen-o-phenylendiamin**  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{SO}_2C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{SO}_2C_6H_5) \end{smallmatrix} CH_2$  Schmp. 148°, das man als Derivat des einfachsten Benzimidazolins auffassen kann; es wird jedoch beim Versuch der Abspaltung der Benzolsulfongruppen durch Salzsäure verharzt (B. 28, R. 756).

Als Derivate von Hydrobenzimidazolen kann man die Substanzen auffassen, welche bei gemässigter Reduction mit Schwefelammonium aus acylylirten o-Nitranilinen entstehen (B. 22, 1396):

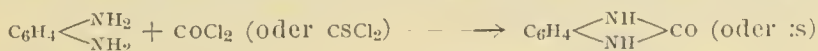


Aceto-o-nitrotoluid

Oxy- $\mu$ -methyltolimidazol;

es sind sehr beständige Körper, die durch Zinkstaubdestillation Benzimidazole liefern.

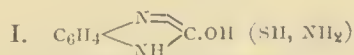
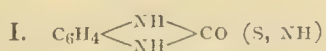
Keto-, Thio- und Imidobenzimidazoline sind die cyclischen Phenylharnstoffe, -thioharnstoffe und -guanidine, welche aus o-Diaminen mit  $COCl_2$  und  $CSCl_2$  oder  $CS_2$ , mit Harnstoff und Thioharnstoff oder Rhodanammonium, mit Phenylsenföl und Carbodiimid entstehen (vgl. S. 82):



Carbodiiphenylimid

Phenylphenylguanidin.

In mancher Beziehung verhalten sich diese Körper wie Oxy-, Sulfohydro- und Amidoderivate von Benzimidazolen, und lassen daher die Wahl zwischen beiden Formeln:



Harnstoff- (Lactam-)formel

Imidazol- (Lactim-)formel

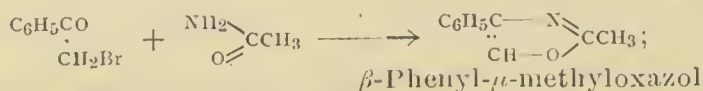
o-Phenylharnstoff, *Benzimidazon*  $C_6H_4(N_2H_2CO)$ , Schmp.  $308^0$ , entsteht auch aus o-Amidophenylurethan (B. **12**, 1296; **23**, 1047). o-Toluylenharnstoff,  $C_7H_6(N_2H_2)CO$ , Schmp.  $290^0$ , entsteht auch aus  $\mu$ -Aethoxytolimidazol  $C_7H_6(N_2H):COC_2H_5$ , Schmp.  $163^0$ , dem Einwirkungsproduct von Imidokohlensäureester auf o-Toluyldiamin, durch Verseifen.

o-Phenylsulfharnstoff, *Thiobenzimidazolin*  $C_6H_4(N_2H_2CS)$ , Schmp.  $298^0$  u. Z., aus Phenylendiaminrhodanit (A. **221**, 9; **228**, 244). o-Phenylphenylguanidin,  $\mu$ -Anilidobenzimidazolin  $C_6H_4(CN_3H_2.C_6H_5)$ , Schmp.  $188^0$ , aus Carbodiphenylimid und o-Phenylendiamin (B. **23**, 2498).

Den Imidazolen entsprechen die Oxazole und Thiazole; wie die Imidazole als cyclische Amidine (S. 492), so können die Oxazole und Thiazole als cyclische Imidoäther und Thioimidoäther aufgefasst werden (I, 265).

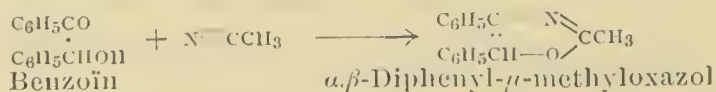
## 7. Oxazole.

Die Oxazole der Furo[b]monazole  $\begin{pmatrix} \mu \\ N=CH \\ \beta \quad \alpha \\ CH=CH \end{pmatrix} > O$  sind isomer mit den Isoxazolen (Furo[a]monazolen S. 490). Oxazole entstehen 1) durch Condensation von  $\alpha$ -Halogenketonen mit Carbonsäureaniden (B. **20**, 2576; **21**, 2195):



man kann annehmen, dass dabei das Keton und das Amid in Hydroxylform reagieren.

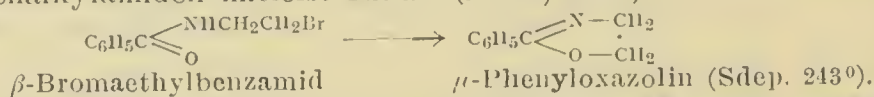
2) Aus Benzoïn (S. 371) und Säurenitrilen mit conc.  $SO_4H_2$  (B. **26**, R. 496):



Die Oxazole sind schwache Basen; beim Eindampfen mit Salzsäure werden sie in Carbonsäuren und Amine gespalten. Der Stammkörper der Gruppe ist nicht bekannt.

$\beta$ -Phenyloxazol  $C_3H_2(C_6H_5)NO$ , Schmp.  $46^0$ , Sdep.  $222^0$ , entsteht aus Formamid und Bromacetophenon;  $\beta$ -Phenyl- und  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\mu$ -methyloxazol, Schmp.  $45^0$ , Sdep.  $242^0$  und Schmp.  $44^0$ , Sdep.  $192-195^0$  (15 mm), s. o.  $\alpha$ -Methyl- $\mu$ -phenyloxazol, Sdep.  $240^0$ , aus Benzamid und Chloraceton, geht durch alkohol.  $NH_3$  in *Phenylmethylglyoxalin* über.

Dihydrooxazole, Oxazoline entstehen durch Condensation von  $\beta$ -Halogenalkylamiden mittelst Alkali (B. **22**, 2220):



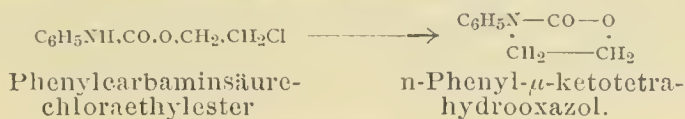
$\mu$ -Methyloxazolin, Ocl, *Pikrat*, Schmp.  $159^0$  (B. **23**, 2502).  $\beta$ -Methyl- $\mu$ -phenyloxazolin, Sdep.  $244^0$ , entsteht aus  $\beta$ -Brompropylbenzamid, ferner aus Allylbenzamid  $C_6H_5CO.NH.CH_2.CH:CH_2$  mit conc.  $SO_4H_2$  (B. **26**, 2840) (vgl. Glyoxalidine S. 494).

Amidooxazoline oder Imidotetrahydrooxazole sind die sog. Alkylen- $\psi$ -harnstoffe: Aethylen- $\psi$ -harnstoff,  $\mu$ -Amidooxazolin  $\begin{array}{c} CH_2-N \\ | \quad \diagup \\ CH_2-O-CCH_3 \end{array}$ , *Pikrat*, Schmp.  $158^0$ , Propylen- $\psi$ -harnstoff,  $\mu$ -Amido-



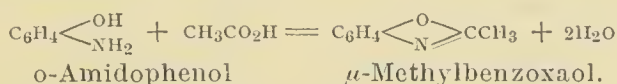
*α-methyloxazolin*, Pikrat, Schmp. 186<sup>0</sup>, entstehen aus *β*-Bromäthyl- und -propylamin mit Kaliumcyanat. *α,β*-Diphenyl-*μ*-amidoxazolin, Schmp. 154<sup>0</sup>, aus Diphenyloxaethylamin (S. 371) mit Kaliumcyanat (B. 28, 1899).

Derivate eines Ketotetrahydroxazols entstehen aus Carbamin-*β*-halogenalkylestern durch HCl-Abspaltung (B. 25, R. 9):



## 8. Benzoxazole.

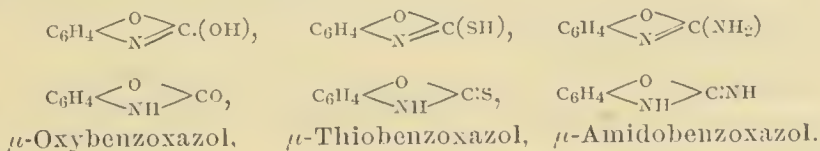
Aehnlich der Bildung von Benzimidazolen aus o-Phenylendiaminen entstehen Benzoxazole aus o-Amidophenolen durch Erhitzen mit Carbonsäuren (S. 141):



Die Benzoxazole, auch Alkenylamidophenole genannt, sind schwache Basen; durch Erwärmen mit Säuren werden sie in ihre Componenten zerlegt. Einige Benzoxazolderivate sind substantive Baumwollfarbstoffe (B. 28, 1127).

**Benzoxazol**, *Methenylamidophenol*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{N} \diagdown \end{array} \text{CH}$ , Schmp. 31<sup>0</sup>, Sdep. 183<sup>0</sup>; *μ*-Methylbenzoxazol, *Aethenylamidophenol* Sdep. 201<sup>0</sup>. *μ*-Phenylbenzoxazol, Schmp. 103<sup>0</sup>, Sdep. 314—317<sup>0</sup> wird auch durch Reduction von Benzoyl-o-nitrophenol erhalten (B. 9, 1526; A. 210, 384). *μ*-Amidophenyltoluoxazol  $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \text{C} \diagdown \end{array} \text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , Schmp. 188<sup>0</sup> entsteht durch Reduction von p-Nitrobenzoyl-m-nitro-p-kresol und bildet durch Combination seiner Diazoverbindung mit *β*-Naphthol u. dergl. carmoisinrothe, säurebeständige substantive Baumwollfarbstoffe.

Oxy- und Thioderivate der Benzoxazole entstehen aus o-Amidophenolen mit  $\text{COCl}_2$  oder  $\text{ClCO}_2\text{R}$  und  $\text{CS}_2$  oder  $\text{CSCl}_2$ ; Amidoderivate aus den Thio- oder Oxyverbindungen durch Erhitzen mit Aminen. Wie für die analogen Benzimidazolverbindungen (S. 497) kommen für diese Körper je 2 Formeln in Betracht:



Von den beiden Formen des *μ*-Oxybenzoxazols leiten sich isomere Alkylverbindungen ab, die man als *Laktim*- und *Laktamäther* oder O- und N-Alkylderivate unterscheiden kann; ähnliche Verhältnisse zeigen sich bei den Amidobenzoxazolen.

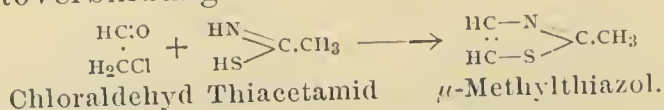
*μ*-Oxybenzoxazol, *Carbonylamidophenol*  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2$ , Schmp. 137<sup>0</sup>, ist löslich in Alkalien, mit Jodaethyl giebt es ein n-Aethylderivat n-Aethylbenzoxazon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \diagdown \end{array} \text{CO}$ , Schmp. 29<sup>0</sup>, *μ*-Aethoxybenzoxazol  $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \text{N} \diagdown \end{array} \text{COC}_2\text{H}_5$  entsteht aus Imidokohlensäureäther mit o-Amidophenol (B. 19, 2655); *μ*-Thiobenzoxazol  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NSO}$ , Schmp. 193—196<sup>0</sup>, löslich in Alkalien und

Ammoniak, entsteht aus HCl-Amidophenol mit Kaliumxanthogenat, ferner aus o-Oxyazobenzol mit CS<sub>2</sub> neben  $\mu$ -Anilidobenzoxazol C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O.(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), Schmp. 137°, das sich auch aus dem Thiobenzoxazol durch Erhitzen mit Anilin bildet.  $\mu$ -Amidobenzoxazol C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O, Schmp. 130°, isomer mit o-Phenylharnstoff (S. 498) entsteht aus o-Oxyphenylsulfoharnstoff durch H<sub>2</sub>S-Abspaltung mittelst HgO.  $\mu$ -Phenylimido-n-aethylbenzoxazolon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{smallmatrix} \text{C}:\text{NC}_6\text{H}_5$  entsteht aus n-Aethylbenzoxazolon (s. o.) mit Anilin (J. pr. Ch. 42, 450).

## 9. Thiazole.

Wie die Oxazole aus Carbonsäureamiden, so entstehen die

Thiazole oder *Thio-[b]-monazole*  $\begin{smallmatrix} (\mu) \\ \text{N}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{smallmatrix} \text{S}$  aus den Thioamiden mit  $\alpha$ -Halogenketoverbindungen:



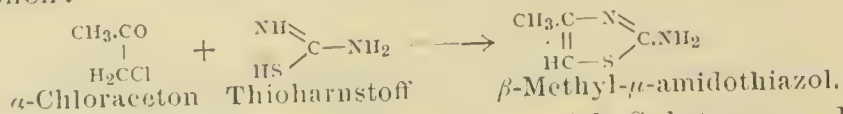
Ferner entstehen Thiazol und seine Homologen aus  $\mu$ -Amidothiazolen (s. u.) durch salpetrige Säure und Alkohol, wie aus den Anilinen die Benzolkohlenwasserstoffe (S. 35).

Verhalten: Wie das Thiophen vom Benzol kann man das Thiazol vom Pyridin (s. d.) ableiten, indem man ein CH=CH Gruppe durch S ersetzt denkt (S. 434). Die Thiazole zeigen dementsprechend eine ähnliche Uebereinstimmung in ihren physikalischen und z. Th. auch in ihren chemischen Eigenschaften mit den Pyridinen wie die Thiophene mit den Benzolen. Die Thiazole sind tertiäre Basen und bilden mit Jodalkyl Additionsprodukte. Gegen Oxydationsmittel sind sie im allgemeinen beständig; durch Chlorsäure werden sie jedoch verbrannt.

**Thiazol** C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NS, Sdep. 117°, Geruch wie Pyridin, entsteht aus  $\mu$ -Amidothiazol mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Alkohol; C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NS.HCl.AuCl<sub>3</sub>, Schmp. 248—250° u. Z.; C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>NS.HgCl<sub>2</sub>, Schmp. 202—204°.  $\alpha$ -Methylthiazol C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)NS, Sdep. 232°, aus der Amidoverbindung sowie aus Methoxythiazol durch Zinkstaubdestillation (A. 250, 279); das isomere  $\mu$ -Methylthiazol, Sdep. 128°, Geruch wie Picolin (s. d.), entsteht aus Monochloraceton und Thiacetamid. Trimethylthiazol C<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NS, Sdep. 167°,  $\alpha$ -Phenylthiazol, Schmp 52°, Sdep. 273°. Triphenylthiazol, Schmp. 87°, aus Thiobenzamid und Bromdesoxybenzoin oder Desylbromid.

Halogenthiazole erhält man aus Diazothiazolen (s. d.) mit conc. Halogenwasserstoffsäuren:  $\mu$ -Chlorthiazol, Sdep. 145°,  $\mu$ -Bromthiazol, Sdep. 171°.

$\mu$ -Amidothiazole entstehen aus  $\alpha$ -Halogenketoverbindungen mit Thioharnstoffen:



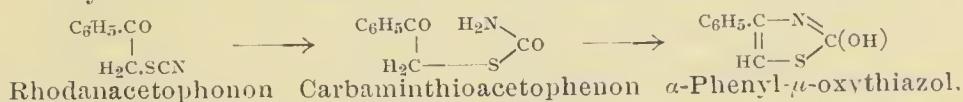
Mit sym. Dialkylthioharnstoffen bilden sich Substanzen, die vom *Imidothiazolin* abzuleiten sind; über isomere Monakylamidothiazole s. A. 265, 110.

Die Amidothiazole sind den Anilinen ähnlich; sie können in Diazo-

verbindungen und über diese in Halogenthiazole, Thiazole, Thiazolazofarbstoffe u. s. f. übergeführt werden.

$\mu$ -Amidothiazol  $C_3H_2(NH_2)NS$ , Schmp.  $90^\circ$ , wird aus Dichloräther und Thioharnstoff dargestellt; sein Nitrat giebt mit  $N_2O_3$  Diazothiazolhydrat  $C_3H_2(N:NOH)NS$ , das mit Resorpin, Naphtol u. s. w. gelbe bis braune Azofarbstoffe bildet (A. 249, 40). Methyl- $\mu$ -amidothiazol  $C_3H(CH_3)(NH_2)NS$ , Schmp.  $42^\circ$ , Sdep.  $136^\circ$  (30–40 mm), aus Chloraceton mit Thioharnstoff oder Rhodanammonium (B. 20, 3127); Phenyl- $\mu$ -amidothiazol  $C_3H(C_6H_5)(NH_2)NS$  aus  $\omega$ -Chloracetophenon (S. 243), giebt Phenyl diazothiazolhydrat (A. 261, 14).  $\beta$ ,n-Dimethyl- $\mu$ -methyylimidothiazolin  $\begin{array}{c} HC-S \\ || \quad \diagup \\ CH_3C \quad N \cdot CH_3 \end{array}$ , Schmp.  $96^\circ$ , entsteht aus Chloraceton und sym. Dimethylthioharnstoff.

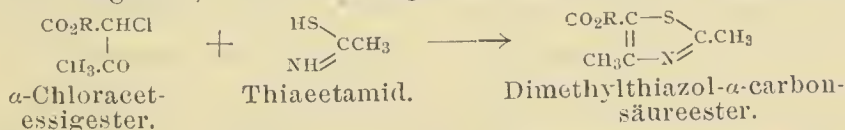
Oxythiazole bilden sich aus  $\alpha$ -Rhodanketonen mit Alkali:



$\beta$ -Methyl- $\mu$ -oxythiazol  $C_3H(CH_3)(OH)NS$ , Schmp.  $106^\circ$ , entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.) durch  $CO_2$ -Abspaltung; ferner aus Rhodanacetoni mit Alkalien (A. 259, 297; B. 25, 3652)  $\alpha$ -Phenyl- $\mu$ -oxythiazol, Schmp.  $204^\circ$  (A. 249, 16), (s. o.).

Mercaptothiazole entstehen durch Erhitzen von  $\alpha$ -Chorketonen mit dithiocarbaminsaurem Ammoniak:  $\beta$ -Methyl- $\mu$ -mercaptothiazol  $\begin{array}{c} CH-S \\ || \quad \diagup \\ CH_3C \quad N \quad C \cdot SH \end{array}$ , Schmp.  $90^\circ$ ,  $\beta$ -Phenylmercaptothiazol Schmp.  $168^\circ$  (B. 26, 604).

Thiazolcarbonsäuren: ihre Ester entstehen durch Condensation von Chloracetessigester, Chloroxalessigester u. dergl. mit Thioamiden:



Ebenso bilden sich die Amido-, Oxy- und Mercaptothiazolcarbonsäuren nach ähnlichen Reaktionen wie die Amido-, Oxy-, Mercaptothiazole, wenn man statt der Ketonderivate die entsprechenden Ketoncarbonsäuren in die Reaktionen einführt.

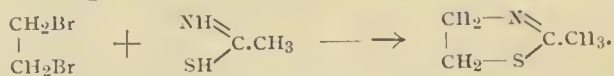
$\beta$ -Methylthiazol- $\alpha$ -carbonsäure  $C_3(CH_3)HNS(COOH)$ , Schmp.  $257^\circ$ ; ihr Ester entsteht aus Amidomethylthiazolcarbonsäureester (s. u.) durch Ueberführung in Chlorthiazolcarbonsäureester und Reduktion des letzteren.  $\mu$ -Methyl- $\alpha$ , $\beta$ -thiazoldicarbonsäure  $C_3(CH_3)(COOH)_2NS$ , Schmp.  $169^\circ$  u. Z. aus Chloroxalessigester und Thiaacetamid.  $\mu$ -Methyl- $\beta$ -thiazylessigester  $C_3H(CH_3)(CH_2 \cdot CO_2R)NS$ , Sdep.  $239^\circ$ , entsteht aus  $\gamma$ -Bromacetessigester und Thiaacetamid.

$\mu$ -Amidothiazol- $\beta$ -carbonsäure, Sulfuvinarsäure  $\begin{array}{c} HC-S \\ || \quad \diagup \\ COOH \cdot C \quad N \quad C \cdot NH_2 \end{array}$  (+ 2H O), Zsp.  $245^\circ$  entsteht aus Dibrombrenztraubensäure; ihr Ester, Schmp.  $173^\circ$ , aus Monobrombrenztraubensäureester mit Thioharnstoff (A. 261, 25).

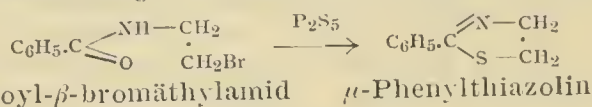
$\mu$ -Amido-methylthiazol- $\beta$ -carbonsäureester, Schmp.  $175^\circ$ , aus  $\alpha$ -Chloracetessigester und Thioharnstoff, Diazohydrat, Schmp.  $100^\circ$  u. Z.  $\mu$ -Oxy- $\beta$ -methylthiazolcarbonsäureester  $C_3(OH)(CH_3)SN \cdot COOC_2H_5$ , Schmp.  $128^\circ$ , entsteht aus  $\alpha$ -Rhodanacetessigester (A. 250, 284; 259, 298)  $\mu$ -Mercapto- $\beta$ -methylthiazolcarbonsäureester  $C_3(SH)(CH_3)SN \cdot COOC_2H_5$ , Schmp.  $141^\circ$ , aus  $\alpha$ -Chloracetessigester und dithiocarbaminsaurem Ammoniak (B. 26, R. 604).



Dihydrothiazole oder Thiazoline entstehen synthetisch aus  
1) Alkylenhalogeniden und Thioamiden (B. **24**, 783):



2) Durch Einwirkung von  $\text{P}_2\text{S}_5$  auf Acidyl- $\beta$ -bromalkylamide:



(B. **26**, 1328).

Die Thiazoline werden viel leichter aufgespalten als die Thiazole.  $\mu$ -Methylthiazolin, Sdep.  $145^\circ$ , giebt beim Eindampfen mit Salzsäure  $\beta$ -Amidoäthylmercaptan:



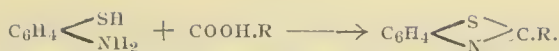
$\mu$ -Phenylthiazolin, Sdep.  $276^\circ$ , liefert, bei der Oxydation Benzoyltaurin:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{N} \quad \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \xrightarrow{\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{NH}-\text{COC}_6\text{H}_5 \end{array}$  (B. **23**, 158).  $\alpha$ -Methyl- $\mu$ -tolylthiazolin  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{NS}$ , Sdep.  $295^\circ$ , aus  $\beta$ -Brompropyltolylamid und  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Thiazolin- $\mu$ -mercaptan  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{S} \quad \text{C} \cdot \text{SH} \end{array}$ , Schmp.  $107^\circ$ , entsteht aus Bromäthylamin und  $\text{CS}_2$  (B. **22**, 1152), sowie durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Vinylamin  $\text{CH}_2=\text{CH} \cdot \text{NH}_2$  (B. **28**, 2932).

Amidothiazoline sind die bereits früher besprochenen Alkylderivate des Pseudosulfoharnstoff (I, 460), welche grösstentheils durch Umlagerung von Allylthioharnstoffen (*Thiosinaminen* I, 399) gewonnen werden:  $\mu$ -Anilido- $\alpha$ -methylthiazolin,  $n$ -Phenylpropylen- $\psi$ -thioharnstoff  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NS}(\text{NHC}_6\text{H}_5)$ , Schmp.  $117^\circ$ , aus Allylphenylthioharnstoff:  $\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \quad \text{HS} \\ | \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{N} \quad \text{C} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$  (B. **22**, 2991)  $\mu$ -Piperyl- $\alpha$ -methylthiazolin  $\text{C}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NS}(\text{NC}_5\text{H}_{10})$ , Sdep.  $277^\circ$  aus Allylpiperylthioharnstoff (B. **24**, 265).  $\mu$ -Methylamido- $\alpha, \beta$ -diphenylthiazolin  $\text{C}_3\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NS}(\text{NHCH}_3)$ , Schmp.  $155^\circ$ , entsteht aus Diphenyloxaethylamin (S. 371) mit Methylsenföl (B. **28**, 1900).

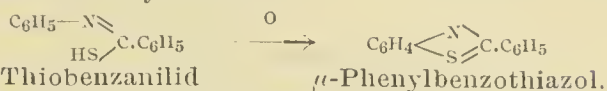
Derivate des Tetrahydrothiazols sind  $\beta, \mu$ -Diketotetrahydrothiazol oder Senfölessigsäure  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \quad \diagup \\ \text{CO}-\text{NH} \end{array} > \text{CO}$ , Schmp.  $112^\circ$ , welche aus Rhodanessigsäure oder Rhodanacetamid beim Eindampfen mit Säuren entsteht (B. **26**, R. 324; I, 415),  $\beta, \mu$ -Ketoimidotetrahydrothiazol  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{S} \\ | \quad \diagup \\ \text{CO}-\text{CH}_2 \end{array} > \text{C} \cdot \text{NH}$ , Schmp.  $71^\circ$ , aus Rhodanacetamid und concentr.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und  $\beta, \mu$ -Diketotetrahydrothiazololessigsäure, Schmp.  $169^\circ$ , welche sich aus  $\beta, \mu$ -Imidoketotetrahydrothiazololessigsäure  $\text{COOH} \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH} \\ | \quad \diagup \\ \text{OC}-\text{NH} \end{array} > \text{C} \cdot \text{NH}$ , Schmp.  $216^\circ$  u. Z., bildet, dem Condensationsprodukt von Chlorbernsteinsäure mit Thioharnstoff (B. **27**, R. 742).

## 10. Benzothiazole.

Benzothiazole, die Analoga der Benzimidazole und Benzoxazole (*Anhydrobasen*) werden 1) aus o-Amidothiophenolen (S. 145) und Carbonsäuren (deren Chloriden oder Anhydriden) durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung gewonnen (A. W. Hofmann, B. **13**, 1224):



2) Aus Säureaniliden durch Erhitzen mit Schwefel oder Thioaniliden durch Oxydation mit Ferricyankalium:



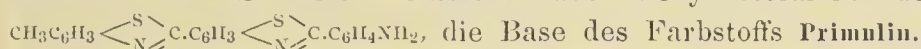
Auch aus Benzylamin bildet sich beim Erhitzen mit Schwefel Phenylbenzothiazol, indem zunächst unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entwickelung Thiobenzanilid entsteht, das in obigem Sinne weiter reagiert (A. 259, 300).

Die Benzothiazole sind schwach basische Körper von *chinolinartigem* Geruch. Durch Schmelzen mit Kali werden sie in Amidothiophenole und Carbonsäuren zerlegt. — Verschiedene Benzothiazolderivate sind wichtig als *substantive Baumwollfarbstoffe*.

**Benzothiazol**, *Methenylamidothiophenol*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NSCH})$ , Sdep. 234°, aus o-Amidothiophenol und Ameisensäure oder Formanilid und Schwefel.

Isomer mit Benzothiazol ist das **Benzisothiazol**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{S}$ , Sdep. 242°, das durch Reduktion des o-Nitrobenzylesters der Carbaminthiolsäure (S. 170) entsteht (B. 28, 1028).  $\mu$ -**Methylbenzothiazol**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NSC}_2\text{H}_5)$ , Sdep. 238°,  $\mu$ -**Phenylbenzothiazol**, Schmp. 114°.

$\mu$ , $\rho$ -**Amidophenyltolthiazol**, **Dehydrothiotoluidin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C.C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , Schmp. 191°, entsteht aus Thiotoluidin (S. 146) beim Erhitzen mit Schwefel; sein *Trimethylammoniumchlorid*-derivat ist der Farbstoff **Thioflavin**; durch weiteres Erhitzen mit Thiotoluidin und Schwefel entsteht aus Dehydrotoluidin der Körper:



Eine Reihe von Benzothiazolderivaten sind aus dem sog. Chlorphenylsenföl oder  $\mu$ -Chlorbenzothiazol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{CCl}$ , Schmp. 24°, Sdep. 248°, erhalten worden, das aus Phenylsenföl mit  $\text{PCl}_5$  entsteht. Chlorphenylsenföl liefert durch Reduktion Benzothiazol, mit Alkohol  $\mu$ -Oxybenzothiazol, mit  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$   $\mu$ -Aethoxybenzothiazol, mit  $\text{NaSH}$  Sulfhydro-, mit  $\text{NH}_3$  Amido-, mit  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$  Anilidobenzothiazol. —  $\mu$ -Oxybenzothiazol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NSCOH})$ , Schmp. 136°, entsteht auch aus Chlorkohlensäureester mit Amidothiophenol.  $\mu$ -Aethoxybenzothiazol, *Aethoxysenföl*  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NSCO}_2\text{H}_5)$ , Schmp. 25°, Sdep. über 360°, entsteht auch aus Phenylthiourethan (S. 72) durch Oxydation mit Ferricyankalium.  $\mu$ -Sulfhydrobenzothiazol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NSC.SH})$ , Schmp. 179°, wird auch aus Amidothiophenol mit  $\text{CS}_2$ , ferner aus Azobenzol mit  $\text{CS}_2$ , aus Phenylsenföl mit S u. a. m. gewonnen (B. 24, 1403).  $\mu$ -Amidobenzothiazol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NSC.NH}_2)$ , Schmp. 129° (B. 13, 11);  $\mu$ -Anilidobenzothiazol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NSC.NHC}_6\text{H}_5)$ , Schmp. 159°, entsteht auch aus Azobenzol und Phenylsenföl (B. 24, 1410).

Dem Thiazol entspricht der hypothetische Kern des **Selenazols**  $\begin{smallmatrix} \text{N} - \text{CH} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{smallmatrix} \text{S}_{\text{e}}$ , von welchen einige Derivate auf ganz ähnlichem Wege wie die analogen Thiazolderivate dargestellt worden sind.  $\mu$ -**Methylselenazolin**  $\begin{smallmatrix} \text{N} = \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{S}_{\text{e}}$ , Sdep. 161°, wird aus Di-acetamidoäthylidiselenid  $(\text{CH}_3\text{CO.NH.CH}_2\text{CH}_2\text{Se})_2$  durch Behandeln mit  $\text{PCl}_5$  gewonnen und ist ein pyridin-ähnlich riechendes Oel (B. 25, 3048).  $\mu$ -**Imidotetrahydroselenazol** *Aethylen- $\eta$ -selenharnstoff*  $\begin{smallmatrix} \text{NH} - \text{C} = \text{NH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{S}_{\text{e}}$ , Oel, aus Bromäthylamin und Selenicyankalium

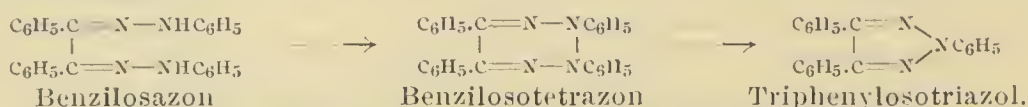


(B. 23, 1003); ganz analog gewinnt man den ringhomologen Trimethylen-*ψ*-selenharnstoff  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(\text{NH}) \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S} \end{array}$  (vgl. *Metathiazine*).

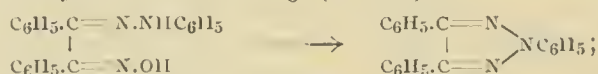
## 11. Osotriazole.

Derivate des Osotriazols, *Osotriazone* (I, 322), *Pyrrro*[a,a<sub>1</sub>]*diazole*  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} > \text{NH}$  entstehen:

1) Aus den Osazonen von o-Diketoverbindungen oder den Oxydationsprodukten der Osazone, den Osotetrazonen, durch Kochen mit Säuren oder Destillation:



2) Aus den Hydrazoximen von o-Diketoverbindungen durch H<sub>2</sub>O-Abspaltung mit Acetanhydrid oder PCl<sub>5</sub> (S. 110):



auch Methylphenylhydrazone von α-Ketoximen geben Osotriazole unter Abspaltung von Methylalkohol (Pechmann A. 262, 265).

Verhalten: Osotriazole sind meist alkaloïdartig riechende unzersetzt destillirende, schwach basische Flüssigkeiten; der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. Aus den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe nach Amidirung durch Oxydation abgespalten werden; c-Alkylosotriazole werden durch MnO<sub>4</sub>K zu Osotriazolcarbonsäuren oxydirt: überhaupt ist der Osotriazolring gegen die meisten Reagentien beständig.

**Osotriazol** C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Schmp. 22°, Sdep. 204°, entsteht aus seiner Carbonsäure (s. u.); Silbernitrat fällt aus der wässrigen Lösung Osotriazolsilber C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Ag, Benzoylchlorid gibt n-Benzoylosotriazol, Schmp. 100°. n-Phenylsotriazol C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Sdep. 224°, aus seiner Carbonsäure, oder Glyoxalosotetrazon; n-Phenylmethylosotriazol C<sub>2</sub>H(CH<sub>3</sub>)N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Sdep. 150° (60 mm), aus Methylglyoxal; n-Phenylidimethylosotriazol C<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Sdep. 192° (60 mm), aus Dimethylglyoxal (I, 322, II. 110); Triphenylosotriazol C<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Schmp. 122°, aus Benzil (B. 21, 2806).

n-Phenyl-c-amido-c-methylosotriazol C<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(NH<sub>2</sub>)N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 83°, entsteht aus Acetylamidrazonphenylhydrazon  $\begin{array}{c} \text{NH}_2\text{C}=\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$  (B. 26, 2783; 28, 1283); es liefert eine Diazoverbindung, welche beim Kochen mit Wasser n-Phenylmethyloxyosotriazol C<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)(OH)N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 141°, mit Cyankalium-Cyankupfer n-Phenylmethylecyantriazol giebt.

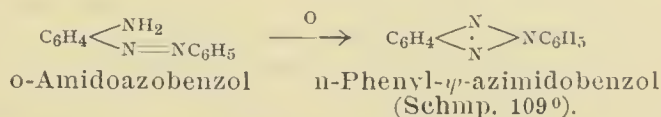
n-Phenyltriazolaldehyd C<sub>2</sub>H(CHO)N<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 70°, wird aus seinem Oxim, Schmp. 115°, erhalten, welches aus Diisonitrosoacetonphenylhydrazon  $\begin{array}{c} \text{HO}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{C}=\text{N}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH} \quad \text{NOH} \end{array}$  (I, 467) entsteht; durch H<sub>2</sub>O-Abspaltung bildet das Aldoxim: n-Phenylecyantriazol C(CN)HN<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 94°.

Osotriazolcarbonsäure C<sub>2</sub>(COOH)HN<sub>3</sub>H, Schmp. 211°, entsteht durch Oxydation von n-Amidophenylsotriazolcarbonsäure mit MnO<sub>4</sub>K. Letztere Säure wird durch amidiren von n-Phenylsotriazolcarbonsäure C<sub>2</sub>(COOH)HN<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Schmp. 192°, dem Oxydationsprodukt von n-Phenylmethylosotriazol, erhalten. Die Phenylsotriazolcarbonsäure wird durch Reduktion mit Natriumamalgam in Blausäure und Phenylhydrazidoessigsäure zerlegt.

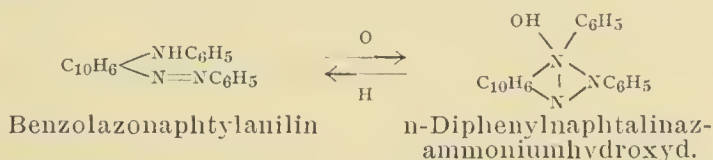


**n-Phenylosotriazoldicarbonsäure**  $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$ , Schmp.  $236^0$ , aus Phenyl-dimethyltriazol, giebt leicht ein Anhydrid, Schmp.  $184^0$ .

Als Benzoderivate von Osotriazolen können die sog. **Pseudoazimide**:  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} > NR$  aufgefasst werden, denen man ähnliche Constitution zuschreibt wie den Indazolen  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} > NH$  (S. 488); man kann sie daher auch als **Indodiazole** bezeichnen; Pseudoazimide entstehen aus o-Amidoazoverbindungen durch Oxydation (vgl. *Induline*) (B. **25**, 901 u. a. O., vgl. auch B. **27**, 2374):



Die Condensation kann auch mittelst Thionylchlorid (B. **28**, 2201) bewirkt werden. Ist die Amidogruppe substituiert, so entstehen durch die Oxydation Ammoniumhydroxydverbindungen (B. **20**, 1174; **28**, 328); bisher sind derartige Verbindungen nur aus Basen der Naphtalinreihe gewonnen worden; durch Reduktionsmittel kann diese Reaktion leicht rückläufig gemacht werden:

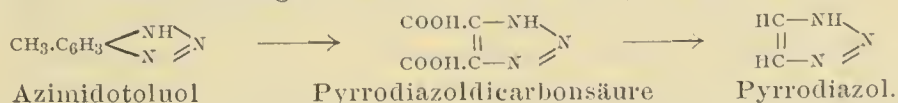


Aus o-Anilidonaphtalinazobenzoësäure entsteht die Carbonsäure der obigen

Verbindung, welche leicht ein betaïnartiges Anhydrid:  $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{N} \text{---} \text{O} \text{---} \text{I} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}$  giebt (B. **28**, 333).

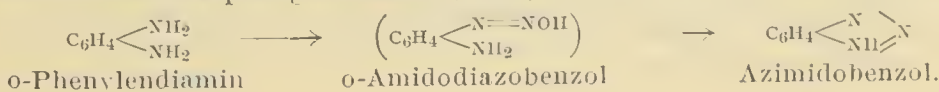
## 12. Pyrro[a,b]diazole: $\begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \text{NH}$ .

Isomer mit den Pseudoazimiden sind die Azimide oder Benzopyrro[a,b]diazole; durch Oxydation von Azimidotoluol entsteht Pyrro[a,b]diazoldicarbonsäure, welche durch  $CO_2$ -Abspaltung das Azol giebt, dessen Constitution durch diese Bildungsweise bewiesen wird (B. **26**, 2736):

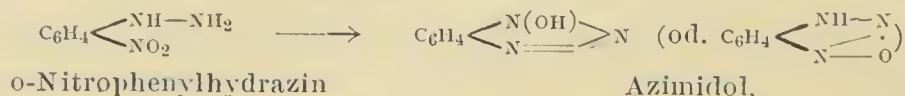


**Pyrro[a,b]diazol**, Sdep.  $209^0$ , *Benzoylderivat*, Schmp.  $111^0$ . **Pyrro[a,b]diazoldicarbonsäure**, Schmp.  $200^0$  u. Z. — **n-Phenylpyrro[a,b]diazoldicarbonsäure**  $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$ , Schmp.  $150^0$ , ist wahrscheinlich die Säure, deren Ester, Schmp.  $127^0$ , aus Acetylendicarbonsäureester mit Diazobenzolimid entsteht (B. **26**, R. 585):  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} + \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \\ \parallel \\ \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \end{array} \longrightarrow C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{smallmatrix} > \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO}_2\text{R} \cdot \text{C} = \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \end{array}$ , in ähnlicher Reaktion wie sich Pyrazoldicarbonsäureester aus Diazoessig- mit Acetylendicarbonsäureester bildet (S. 481).

**Benzopyrro[a,b]diazole** oder **Azimidobenzole** entstehen aus o-Diaminen mit salpetriger Säure (S. 82):



Die Azoimidobenzole zeigen nicht mehr die Unbeständigkeit der Diazo- oder Diazoamidoderivate, sondern lassen sich unzersetzt destillieren; der Imidwasserstoff kann durch Alkyle ersetzt werden, die tertiären Basen geben mit Jodalkyl Ammoniumbasen. — n-Oxyderivate der Azimidobenzole, **Azimidole**, entstehen aus o-Nitrophenylhydrazinen mit Alkali (B. **27**, 3381):



**Azimidobenzol**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_3\text{H})$ , Schmp.  $98^\circ$ , isomer mit Diazobenzolimid (S. 96). **n-Tolylazimidotoluol**  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{N}_3, \text{C}_7\text{H}_7)$ , Schmp.  $95^\circ$ , aus o-Amidoditolyamin (B. **25**, 1023) ist isomer mit *n-Tolyl- $\psi$ -azimidotoluol* (s. o.), Schmp.  $126^\circ$ .

**Benzoazimidol**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{N}_3\text{OH})$ , Schmp.  $157^\circ$ , aus o-Nitrophenylhydrazin mit Alkali (s. o.), ist eine ziemlich starke Säure, mit Jodaethyl giebt es das Jodaethylat des n-Aethylazimidobenzols.

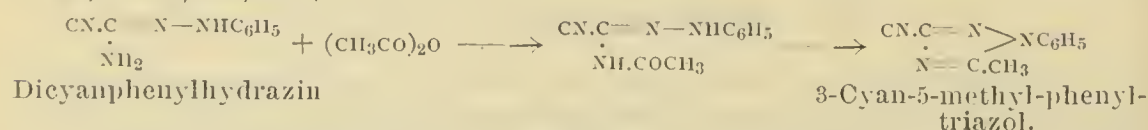
### 13. Triazole.

Isomer mit Osotriazol und Pyrro-[ab]-diazol sind die Triazole oder

Pyrro-[ab<sub>1</sub>]-diazole  $\begin{array}{c} \text{(2)} \\ \text{(3) CH=N} \\ \text{(4) N=CH} \end{array} \text{ >NH } \text{(1)}$ . Die Triazole erinnern in ihrem

Verhalten vielfach an die Pyrazole; man erhält die Formel des Triazols auch, wenn man sich im Pyrazol (S. 477) die mittelständige Methylen-Gruppe durch N ersetzt denkt.

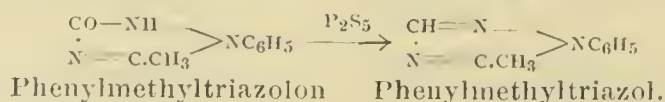
Bildungsweisen der Triazole: 1) Aus Dicyanphenylhydrazin oder Cyanamidrazon (B. **26**, 2385) entstehen Cyantriazole durch Einwirkung von Fettsäureanhydriden (Aldehyde und Ketone reagieren ähnlich) (Bladin, B. **18**, 1544; **25**, 183):



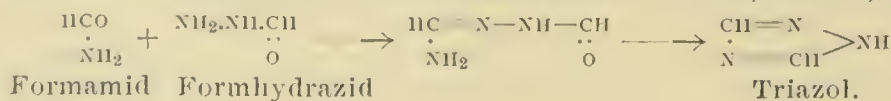
Das als Zwischenproduct auftretende Acetylamidrazon kann man als Monohydrazon eines  $\beta$ -Diketons, dessen mittelständige  $-\text{CH}_2-$  Gruppe durch  $-\text{NH}-$  ersetzt ist, auffassen, wodurch diese Reaction mit der Bildung der Pyrazole aus den Hydrazonen der  $\beta$ -Diketone in Parallele tritt.

Wie Cyanamidrazon reagieren auch andere *Amidrazone* oder *Hydrazidine* (S. 116) (B. **27**, 3273), wie Phenylamidrazonmethylketon (B. **26**, 2782), Amidoguanidin (B. **26**, 2598), Benzoylbenzenylhydrazidin (B. **27**, 989) u. a. m.

2) Aus Triazolonen und Urazolen (s. d.) entstehen Triazole durch Destillation mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  (vgl. S. 478) (B. **25**, 225; **27**, R. 408):



3) Sehr einfach ist die Darstellungsweise von Triazolen durch Condensation von Säurehydraziden mit Säureamiden (B. **27**, R. 801):



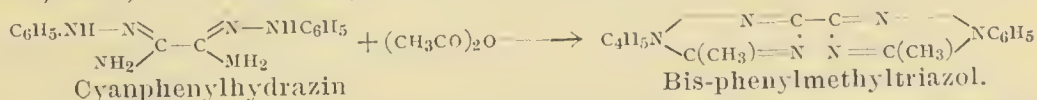
Verhalten: Triazole sind gleich den anderen Pyrroldiazolen schwach basische, fast neutrale Körper; der Imidwasserstoff ist durch Metalle ersetzbar. c-Alkyltriazole geben durch Oxydation Triazolcarbonsäure; in den n-Phenyltriazolen kann die Phenylgruppe, besonders nach Amidirung, durch Oxydation abgespalten werden (vgl. n-Phenylpyrazole, n-Phenylsotriazole S. 479, 504).

**Triazol**  $C_2H_3N_3$ , Schmp.  $121^0$ , Sdep.  $260^0$ , entsteht 1) aus Formamid mit Formhydrazid, 2) aus Urazol durch Destillation mit  $P_2S_5$ , 3) aus seiner Carbonsäure. **3-Methyltriazol**  $C_2H_2(CH_3)N_3$ , Schmp.  $94^0$ , aus n-Phenyl-3-methyltriazol durch oxydative Abspaltung der  $C_6H_5$ -Gruppe (B. **25**, 225). **n-Phenyltriazol**  $C_2H_2N_3C_6H_5$ , Schmp.  $47^0$ , Sdep.  $266^0$ , aus seiner Carbonsäure; **n-Phenyl-3-methyltriazol**  $C_2H(CH_3)N_3C_6H_5$ , Schmp.  $87^0$ , Sdep.  $274^0$ , aus n-Phenylmethyltriazolon mit  $P_2S_5$ ; das isomere **1,5-Phenylmethyltriazol**, Schmp.  $191^0$ , entsteht aus seiner Carbonsäure. **c-Diphenyltriazol**  $C_2(C_6H_5)_2N_3H$ , Schmp.  $188^0$ , entsteht aus Benzoylbenzenyllhydrazidin (S. 197); **c-Difuryltriazol**  $C_2(C_4H_3O)_2N_3H$ , Schmp.  $185^0$ , aus Difurylhhydrazidin  $C_4H_3O.C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{N} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{HN} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} C.C_4H_3O$  beim Kochen mit Eisessig (B. **28**, 465).

**5-Amido-3-methyltriazol**  $C_2(NH_2)(CH_3)N_3H$ , Schmp.  $148^0$ , entsteht aus Acetylamidoguanidin  $NH_2.C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} NH_2$  (B. **26**, 2589), **3-Acetyl-1-phenyl-5-methyltriazol**  $C_2(COCH_3)(CH_3)N_3C_6H_5$ , Schmp.  $89^0$ , aus Phenylamidrazonmethylketon (B. **26**, 2787), **3-Cyan-1-phenyl-5-methyltriazol**, Schmp.  $109^0$ , aus Dicyanphenyllhydrazin (s. o.).

**Triazolcarbonsäuren**: **Triazol-3-carbonsäure**  $C_2H_2(COOH)N_3$ , Schmp.  $137^0$  u. Z., durch Oxydation aus Methyltriazol und aus n-Amidophenyltriazolcarbonsäure mit  $MnO_4K$ . **n-Phenyltriazol-3-carbonsäure**  $C_2H(COOH)N_3.C_6H_5$ , Schmp.  $184^0$ , aus Phenylmethyltriazol, sowie durch Abspaltung von  $CO_2$  aus n-Phenyltriazol-3,5-dicarbonsäure  $C_2(COOH)_2N_3C_6H_5$ , welche durch Oxydation von n-Phenyl-5-methyltriazol-3-carbonsäure  $C_2(CH_3)(COOH)N_3.C_6H_5$ , Schmp.  $177^0$ , dargestellt wird; letztere bildet sich durch Verseifen ihres Nitrils (s. o.), sowie aus Acetylphenylmethyltriazol (s. o.) durch gemässigte Oxydation.

**Bistriazole** werden aus Cyanphenyllhydrazin (Oxhydrazidin, B. **26**, 2389) mit Säureanhydriden (B. **21**, 3063) gewonnen:



**Hydrotriazolderivate**: Ketoderivate von Dihydrotriazolen sind die **Triazolone**; sie entstehen aus Acetylurethan mit Phenyllhydrazinen (Andreocci, B. **22**, R. 737):



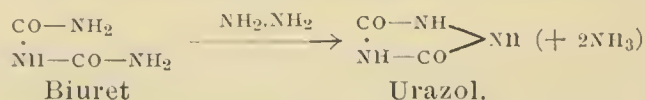
Die Reaction erinnert an die Bildung des Phenylmethylpyrazolons aus Acetessigester und Phenyllhydrazin; Acetylurethan ist Acetessigester, in welchem die  $CH_2$  Gruppe durch  $NH$  ersetzt ist (s. o.).

**1-Phenyl-5-triazolon**  $C_6H_5\dot{N}-N=CH-NH-\dot{C}O$ , Schmp.  $183^0$ , wird aus seiner Carbonsäure, das metamere **1-Phenyl-3-triazolon**  $C_6H_5\dot{N}-NH-\dot{C}O-N=CH$ , aus Phenylsemicarbazid  $C_6H_5NH-NH-\dot{C}O-NH_2$  und Ameisensäure (B. **26**, 2614) gewonnen. **1-Phenyl-3-methyl-5-triazolon**, Schmp.  $167^0$ , Sdep. über  $300^0$  (B. **24**, R. 203), giebt durch Destillation mit  $P_2S_5$  Phenylmethyl-



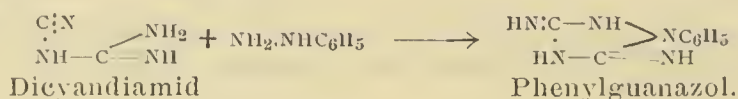
triazol, durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ : 1-Phenyl-5-triazolon-3-carbonsäure  $\text{C}_2\text{H}(\text{COOH})\text{ON}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $174^0$  bis  $180^0$  u. Z.

Diketoderivate des Tetrahydrotriazols sind die **Urazole**, welche durch Erhitzen von Harnstoff und Harnstoffderivaten, wie Allophan-säureester, Biuret n. s. w., mit Hydrazinsalzen entstehen:



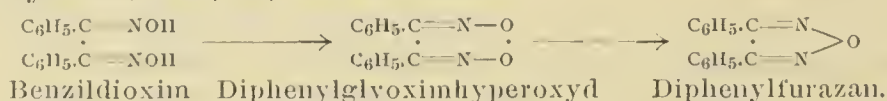
**Urazol**, 3,5-Diketotriazolidon  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3$ , Schmp.  $244^0$ , entsteht auch aus Hydrazodicarbonamid  $\text{NH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$  (A. 283, 16); Urazol ist eine starke einbasische Säure, durch Destillation mit  $\text{P}_2\text{S}_5$  bildet es Triazol. 1-Phenylurazol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}$ , Schmp.  $263^0$ , aus Harnstoff und Phenylhydrazin, giebt mit Jodmethyl Dimethylphenylurazol, Schmp.  $90^0$ . Das isomere 3-Phenylurazol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}-\text{CO}$ , Schmp.  $203^0$ , gewinnt man aus Hydrazodicarbonamid mit  $\text{HCl}$ -Anilin (l. c.).

Ein Derivat des Diimidotetrahydrotriazols ist das **Phenylguanazol**, Schmp.  $175^0$ , das aus Phenylhydrazin mit Dicyandiamid entsteht (B. 24, R. 650):



#### 14. Furazane.

Die Furazane oder *Azoxazole*, *Furo*-[a,a<sub>1</sub>]-*diazole*  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CH}=\text{N} \end{array} \text{O}$  (I, 470) entsprechen den Osotriazolen. Wie diese aus den Osazonen (S. 504), so entstehen die Furazane aus Glyoximen, den Dioximen von o-Diketonen, oder deren Oxydationsproducten, den Glyoximhyperoxyden (B. 28, 69) mit Alkalien:



Aehnlich wie wir es bei den Isoxazolen (S. 490) kennen gelernt haben, sind diejenigen Furazanderivate, in welchen die H-Atome der beiden Methingruppen substituirt sind, beständige Körper; ist eine der Gruppen frei, so tritt leicht Umlagerung in Nitrile von  $\alpha$ -Ketonsäureoximen ein. Die Alkylfurazane lassen sich zu Furazancarbonsäuren oxydiren.

**Phenylfurazan**  $\text{C}_2\text{H}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2\text{O}$ , Schmp.  $30^0$ , leicht flüchtig, entsteht aus Phenylglyoximdiacetat mit Soda und lagert sich durch Natronlauge leicht in das Oxim des Benzoylcyanids um:  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C} \\ \text{HC} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}=\text{NOH} \\ \text{CN} \end{array}$  (B. 24, 3503); gegen Säuren ist es beständig. **Dimethylfurazan**  $\text{C}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{O}$ , Schmp.  $-7^0$ , Sdep.  $156^0$ , wird aus Dimethylglyoxim beim Erhitzen mit  $\text{NH}_3$  auf  $160-170^0$  gewonnen; ebenso entsteht **Methylaethylfurazan**  $\text{C}_2(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}_2\text{O}$ , Sdep.  $170^0$ , aus Methylaethylglyoxim. **Diphenylfurazan**  $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}$ , Schmp.  $94^0$ , (S. 372) lagert sich bei längerem Erhitzen in das isomere **Dibenzenzylazoxim** (s. u.) um (A. 264, 180). **Dibenzoylfurazan**  $\text{C}_2(\text{COC}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{O}$ , Schmp.  $118^0$ , aus Dibenzoylglyoximhyperoxyd (B. 23, 529) (S. 379).

Furazancarbonsäure  $C_2H(COOH)N_2O$ , Schmp.  $107^0$ , wird durch Oxydation von Furazaupropionsäure, dem Anhydrid der Dioximidovaleriansäure (I, 470) erhalten; Methylfurazancarbonsäure  $C_2(CH_3)(COOH)N_2O(+H_2O)$ , Schmp.  $74^0$  ( $39^0$ ), und Furazandicarbonsäure  $C_2(COOH)N_2O$ , Schmp.  $178^0$  u. Z., entstehen aus Dimethylfurazan mit  $MnO_4K$ ; die Dicarbonsäure geht, wie die Monocarbonsäure, schon beim Kochen mit Wasser leicht in Cyanimidoessigsäure über.

Ueber eine Oxyfurazancarbonsäure s. B. 28, 753.

### 15. Azoxime.

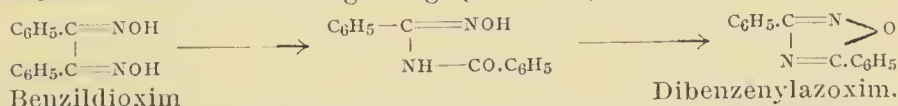
Die Azoxime, *Furo*[a,b<sub>1</sub>]*diazole*  $\begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{N} \\ \text{N}=\text{CH} \end{smallmatrix} > \text{o}$ , entsprechen den Triazolen oder Pyrro[ab<sub>1</sub>]diazolen; wie diese aus Amidrazonen (S. 506), entstehen die Azoxime:

1) Aus Amidoximen mit Carbonsäuren (deren Chloriden oder Anhydriden):



Mit Aldehyden der Fettreihe bilden die Amidoxime *Hydrazoxime*, die leicht unter H-Abspaltung Azoxime liefern; mit  $\text{COCl}_2$  und  $\text{CSCl}_2$  entstehen *Carbonylazoxime* (*Furo*[ab<sub>1</sub>]diazolone) und *Azoximthiocarbinole* (B. 19, 1487; 22, 2422; 28, 2231).

2) Ferner entstehen Azoxime aus Glyoximen oder Furazanen (s. o.) durch Beckmann'sche Umlagerung (S. 372) (B. 27, R. 800):



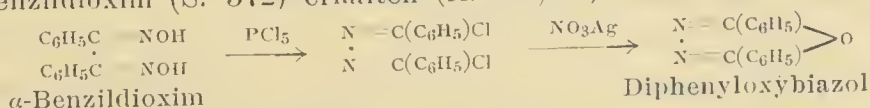
**Diaethenylazoxim**  $C_2(CH_3)_2N_2O$  (B. 17, 2755) ist ein sehr leicht flüchtiger Körper. **Aethenylbenzenylazoxim**  $C_2(CH_3)(C_6H_5)N_2O$ , Schmp.  $41^0$ . **Dibenzenylazoxim**  $C_2(C_6H_5)_2N_2O$ , Schmp.  $108^0$ , Sdep.  $290^0$ . **Oxalenbisazoximäthenyl**  $\text{o} < \begin{smallmatrix} \text{N}=\text{C} & \text{C}=\text{N} \\ \text{C}(\text{CH}_3)=\text{N} & \text{N}=\text{C}(\text{CH}_3) \end{smallmatrix} > \text{o}$ , Schmp.  $165^0$ , (B. 22, 2949).

**Benzenylcarbonylazoxim**  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{C} & \text{---} & \text{N} \\ | & & | \\ \text{NH} & \text{---} & \text{CO} \end{smallmatrix} > \text{o}$ , Schmp.  $198^0$ , und **Benzenylazoximthiocarbinol**  $\begin{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{C} & \text{---} & \text{N} \\ | & & | \\ \text{N} & \text{---} & \text{C}(\text{SH}) \end{smallmatrix} > \text{o}$ , Schmp.  $131^0$ , aus Benzenylamidoxim mit  $\text{COCl}_2$  und  $\text{CSCl}_2$ .

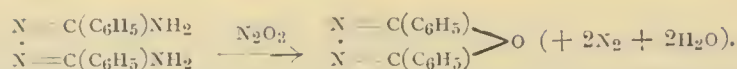
### 16. Oxybiazole.

Von dem hypothetischen Oxybiazol oder *Furo*[b,b<sub>1</sub>]*diazol*:  $\begin{smallmatrix} \text{N} & \text{---} & \text{CH} \\ | & & | \\ \text{N} & \text{---} & \text{CH} \end{smallmatrix} > \text{o}$  leiten sich ab:

**Diphenyloxybiazol**, *Diphenylisazoxim*  $N_2C_2(C_6H_5)_2O$ , Schmp.  $140^0$ , isomer mit Dibenzenylazoxim (s. o.) und Diphenylfurazan, wird gleich diesen aus Benzildioxim (S. 372) erhalten (A. 252, 60):

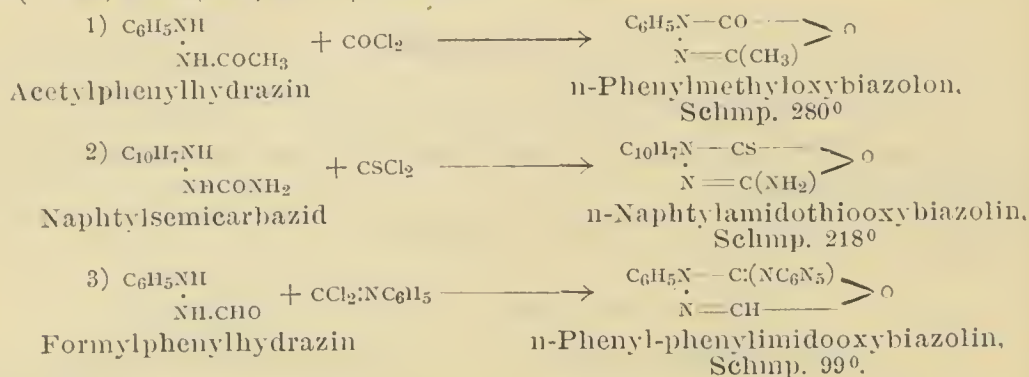


entsteht ferner auch aus Dibenzenylhydrazidin (S. 197) mit salpetriger Säure (B. 27, 984):



Ditolyloxybiazol  $\text{N}_2\text{C}_2(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{O}$ , Schmp.  $234^\circ$ , aus Ditolenylhydrazidin (B. 27, 3288).

Derivate des Dihydrooxybiazols oder Oxybiazolin sind die Keto-, Thio- und Imidooxybiazoline, welche sich aus Carbonsäure- und Harnstoffabkömmlingen der Phenyl-, Naphtylhydrazine u. s. w. (S. 112, 114) mit Phosgen  $\text{COCl}_2$ , Thiophosgen  $\text{CSCl}_2$  und Phenylisocyanchlorid  $\text{CCl}_2:\text{NC}_6\text{H}_5$  bilden (B. 23, 2843; 24, 4178; 26, 2870):



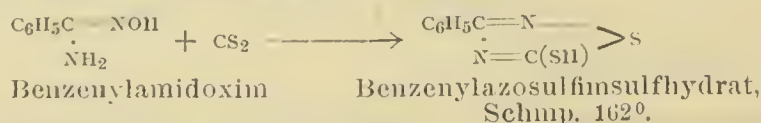
17. Der Ring des Furo[ab]diazols  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{O} \\ \text{CH}-\text{N} \end{array} > \text{N}$  findet sich nur condensirt mit Benzol- oder Naphtalinkernen in den sog. **Diazooxyden**:

Dichlor--o-diazophenol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 < \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \end{array} > \text{N}$ , aus Dichlor-o-amidophenol mit  $\text{N}_3\text{O}_3$ ; Nitro-o-diazophenol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) < \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{N} \end{array} > \text{N}$ , aus p-Nitro-o-amidophenol, verpufft bei  $100^\circ$  (B. 2, 52; A. 113, 212).

Naphtalin-2,1-diazooxyd  $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{c} [2] \text{N} \\ [1] \text{O} \end{array} \right\} > \text{N}$ , Schmp.  $76^\circ$ , entsteht durch Oxydation einer alkalischen Diazonaphtalinlösung mit Ferridcyankalium. 6-Nitronaphtalin-2,1-diazooxyd  $\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO}_2)(\text{N}_2\text{O})$ , aus 6,2-Dinitro-1-diazonaphtalin erhalten ist eine bei  $145^\circ$  explodirende Substanz (B. 27, 680, 2214).

Die den Azoximen, Oxybiazolen und Diazooxyden, welche Furodiazolringe enthalten, entsprechenden Thiodiazolringabkömmlinge finden sich in den Gruppen der Azosulfime, Thiobiazole und Diazosulfide. Ein dem Furazanring analoger Thiodiazolring ist in den sog. Piazthiolen enthalten.

18. Azosulfime oder Thio[ab<sub>1</sub>]diazole:  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} > \text{S}$  entstehen aus Amidoximen mit Schwefelkohlenstoff (B. 24, 388):

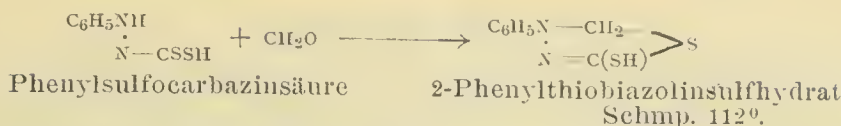


mit Phenylsenföl entstehen Azosulfimanilide.

Dibenzenzylazosulfim  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{N} \\ \text{N}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} > \text{S}$  bildet sich durch Einwirkung von Jod auf Thiobenzamid (B. 25, 1586).

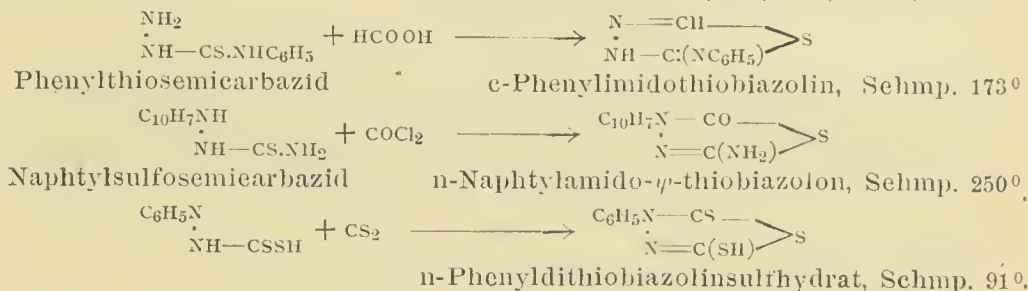
19. Abkömmlinge des Thio[b<sub>1</sub>b<sub>1</sub>]diazols  $\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ \text{N}=\text{CH} \end{array} > \text{S}$  sind die **Thiobiazoline**. Man erhält sie durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenylsulfocarbaminsäure (S. 114) oder besser deren Aether (B. 28, 2635):



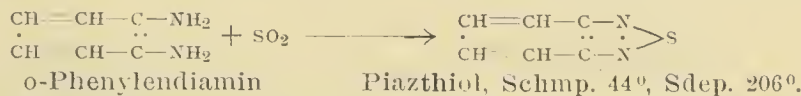


Die so entstehenden Thiobiazolinsulphydrate sind stark sauer, gegen Säuren beständig, durch wässrige Alkalien werden sie gespalten. Sie oxydiren sich leicht zu Disulfiden; über Umsetzungen der letzteren siehe l. c.

Ketothiobiazoline oder Pseudothiobiazolone, Imidothiobiazoline und Dithiobiazoline werden durch Einwirkung von Carbonsäuren,  $\text{COCl}_2$  und  $\text{CS}_2$  auf Thioharnstoff- und Dithiocarbaminsäurederivate von Hydrazinen (vgl. S. 115) gewonnen (B. **24**, 4190; **27**, 613, 2512):



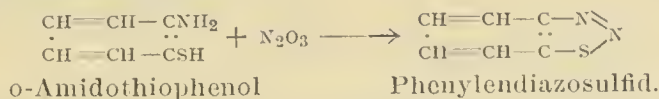
**20.** Der Ring des Thio[a,a<sub>1</sub>]diazols  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{N} \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \text{C}-\text{N} \end{array} \text{S}$  bildet in Vereinigung mit dem Benzolkern die sog. **Piazhiole**, welche aus o-Phenylendiaminen (S. 81) durch Einwirkung von schwefliger Säure entstehen (B. **22**, 2895):



Die Piazhiole sind schwach basische, gegen Oxydationsmittel beständige Körper; durch Reduction werden die o-Diamine zurückgebildet.

Den Piazhiole entsprechen die **Piaselenole**, welche ebenso aus o-Diaminen mit seleniger Säure gewonnen werden, und den Piazhiole an Beständigkeit gleichen: **Piaselenol**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \end{array} \text{Se}$ , Schmp. 76<sup>0</sup>, **Tolupiaselenol**  $\text{C}_7\text{H}_6(\text{N}_2\text{Se})$ , Schmp. 73<sup>0</sup>, Sdep. 267<sup>0</sup>.

**21.** Auch vom Ring des Thio[a,b]diazols  $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \text{N}-\text{N} \end{array} \text{S}$  sind nur Benzoderivate bekannt: die **Phenylendiazosulfide**, welche sich den Diazoxyden und Azoimiden (S. 505, 510) entsprechend aus o-Amidothiophenolen mit salpetriger Säure bilden:

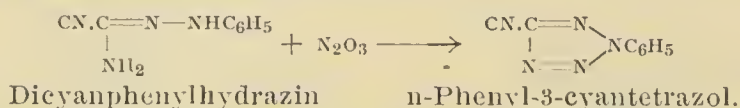


Die Diazosulfide sind viel beständiger als die Diazoxyde, gleichen vielmehr den Azoimiden, indem sie erst bei höherer Temperatur ohne Verpuffung ihren Stickstoff abgeben; sie gehen dabei in Diphenylendisulfide  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{S} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  über. Die Diazosulfide sind schwache Basen und addiren Jodalkyl (A. **277**, 214).

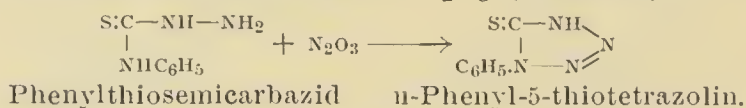
**Phenylendiazosulfid**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{S}$ , Schmp. 35<sup>0</sup>, Sdep. 129<sup>0</sup> (10 mm). **Cumylendiazosulfid**  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_3\text{N}_2\text{S}$ , Schmp. 85<sup>0</sup>.

## 22. Tetrazole.

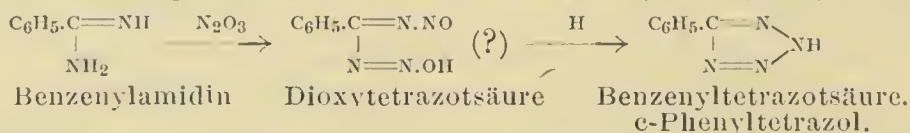
Es sind zwei isomere Reihen von Tetrazolen denkbar, die man als Pyrro-[a,a<sub>1</sub>,b]-triazole  $\begin{array}{c} \text{CH}=\text{N} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{NH}$  und Pyrro-[a,b,b<sub>1</sub>]-triazole  $\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ \text{N}=\text{N} \end{array} \text{NH}$  unterscheiden kann. Die Synthesen bieten meist keinen ganz sicheren Anhalt für Beurtheilung der Constitution der Tetrazole. Tetrazole entstehen: 1) Aus Hydrazidinen (Amidrazonen) (S. 197), wie Benzenylhydrazidin (B. **27**, 995), Dicyanphenylhydrazin (Bladin, B. **19**, 2598), Amidoguanidin (A. **273**, 144) mit salpetriger Säure, ähnlich wie die Triazole (S. 506) aus denselben Körpern mit Carbonsäuren:



Ein von dem Pyrro-[a,b,b<sub>1</sub>]-triazol abzuleitendes Tetrazolderivat entsteht aus Phenylthiosemicarbazid mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (B. **28**, 74):



2) Aus Amidinen entstehen mit salpetriger Säure sog. Dioxytetrazotsäuren (S. 196), welche bei der Reduction Oxytetrazotsäuren und Tetrazotsäuren liefern; die Tetrazotsäuren sind identisch mit Tetrazolen, die nach der ersten Methode gewonnen wurden (A. **263**, 101; B. **27**, 994):



3) Schliesslich werden Tetrazole durch Oxydation geeigneter Tetrazoliumverbindungen, der Oxydationsproducte von Formazylverbindungen (s. u. und S. 117), erhalten.

Verhalten: Der aus einer Kette von 4 N-Atomen und einem C-Atom zusammengesetzte Tetrazolring zeigt im allgemeinen gleiche Beständigkeit wie die stickstoffärmeren Azole und das Pyrrol, z. B. können, wie beim Pyrazol und den Triazolen, n-Phenyltetrazole durch Nitriren in Nitrophenyltetrazole und die aus diesen durch Reduction gewonnene Amidophenyltetrazole durch Oxydation in Tetrazole übergeführt werden. Der schwach basische Charakter des Pyrrols ist im Tetrazol durch den Einfluss der N-Atome in den einer starken Säure übergegangen: wenn man das Pyrrol mit dem Phenol vergleicht (S. 453) kann man das Tetrazol dem Trinitrophenol zur Seite stellen. Die Silber- und Kupfersalze der Tetrazole verpuffen heftig beim Erhitzen.

**Tetrazol**  $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \text{N} \end{array} \text{N} \text{N} \text{N}$ , Schmp. 156°, sublimirbar, wird durch Behandeln des Diazotetrazols (s. u.) mit Alkohol (A. **287**, 243), ferner durch Oxydation von Amidophenyl-tetrazolcarbonsäure, (B. **25**, 1412), sowie von Di-p-oxydiphenyl-tetrazoliumbetaïn (S. 513) mit MnO<sub>4</sub>K gewonnen. Natriumsalz CN<sub>4</sub>HNa + H<sub>2</sub>O, Baryumsalz (CN<sub>4</sub>H)<sub>2</sub>Ba + 3½H<sub>2</sub>O. Durch Erhitzen mit conc. Salzsäure wird das Tetrazol im CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> und 2NH<sub>3</sub> zerlegt.

c-Phenyltetrazol, Benzenyltetrazotsäure C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)N<sub>4</sub>H, Schmp. 219° u. Z., (A. **263**, 107), wird aus Dioxytetrazotsäure oder aus Benzenylhydrazidin gewonnen; ähnlich entstehen c-Tolyl- und c-Furyltetrazol, Schmp. 234°

u. Z., und 199<sup>0</sup> u. Z., aus Toly- bez. Furylhydrazidin (B. 28, 465). n-Phenyltetrazol  $\text{CHN}_4\text{C}_6\text{H}_5$  aus seiner Carbonsäure, Oel, verpufft beim Erhitzen.

Bistetrazol  $(\text{CHN}_4)_2$  (?) entsteht aus dem Additionsprodukt von Cyan und Hydrazin mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  (B. 26, R. 891).

c-Amidotetrazol, *Amidotetrazolsäure*  $\text{C}(\text{NH}_2)\text{N}_4\text{H}$ , Schmp. 203<sup>0</sup>, entsteht aus Diazoguanidinnitrat mit salpetriger Säure und giebt durch weitere Einwirkung von salpetriger Säure Diazotetrazol, welches in conc. wässriger Lösung schon bei 0<sup>0</sup> explodirt, und vielleicht folgende Constitution besitzt:

$\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{N}-\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{N} \end{array}$ ; mit Metalloxyden bilden sich daraus sehr beständige Salze von

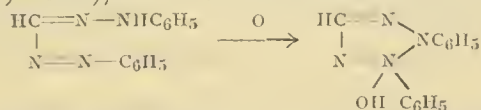
der Formel:  $\text{C}(\text{N}:\text{N}:\text{OMe})\text{N}_4\text{Me}$ . Durch Reduction des Diazotetrazols entsteht Tetrazylhydrazin  $\text{CN}_4\text{H}(\text{NHNH}_2)$ , Schmp. 199<sup>0</sup> u. Z. Letzteres wird durch salpetrige Säure in Tetrazylazoimid  $\text{C}(\text{N}_3)\text{N}_4\text{H}$ , eine schön krystallisierende, äusserst explosive Substanz übergeführt (A. 287, 238).

n-Phenyltetrazolcarbonsäure  $\text{C}(\text{COOH})\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 138<sup>0</sup>, bildet sich durch Verseifen des synthetischen n-Phenyleantetrazols (s. o.)

Derivate des Pyrro-[a,b,b<sub>1</sub>]-triazols: 1-Phenyl-5-thiotetrazolin  $\text{S}:\text{C}=\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$  (?), Schmp. 142—145<sup>0</sup> u. Z., aus Phenylthiosemicarbazid mit salpetriger Säure (s. o.), geht durch Digeriren mit Natron in das

isomere Phenyltetrazolmercaptan  $\text{HS}:\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 150<sup>0</sup>, über; beide Verbindungen geben das gleiche Silbersalz, aus welchem mit Jodmethyl n-Phenyltetrazolmethylsulfid gebildet wird; Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  liefert n-Phenyltetrazolsulfosäure  $\text{C}(\text{SO}_3\text{H})\text{N}_4\text{C}_6\text{H}_5$ , aus welcher durch Erhitzen mit  $\text{HCl}$  unter Abspaltung der Sulfogruppe 1-Phenyl-5-oxytetrazol  $\text{OH}:\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp. 186<sup>0</sup>, entsteht.

Als Tetrazoliumverbindungen werden die Substanzen aufgefasst, welche sich durch Oxydation von Formazylkörpern (S. 197) in ähnlicher Weise bilden, wie die Azoammoniumverbindungen (S. 505) aus den o-Anilidoazokörpern (B. 27, 2920), und Osotetrazone aus den Osazonen (S. 504):



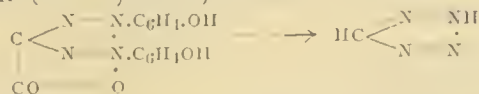
Formazylwasserstoff n-Diphenyltetrazoliumhydroxyd.

Die Oxydation wird am besten durch Amylnitrit mit Salzsäure erreicht. Die Tetrazoliumhydroxyde sind, wie alle Ammoniumhydroxyde, starke Basen, durch Reduction mit Schwefelammonium werden sie in die Formazyilverbindungen zurückgeführt.

n-Diphenyltetrazoliumchlorid  $\text{CHN}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$ , Schmp. 268<sup>0</sup> u. Z., entsteht auch durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus der Diphenyltetrazoliumchloridcarbonsäure  $\text{CN}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}.\text{CO}_2\text{H}$ , Schmp. 257<sup>0</sup> u. Z.; der Ester dieser Säure entsteht aus Formazylocarbonsäureester (S. 117) und geht ebenso wie

die Säure leicht in ein Betaïn:  $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{N}:\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}:\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  über. Das auf analogem Wege

gewonnene p<sub>2</sub>-Dioxydiphenyl-tetrazoliumbetaïn, Schmp. 179<sup>0</sup> u. Z., lässt sich zu Tetrazol oxydiren (B. 28, 1693):



wodurch der Zusammenhang zwischen den Tetrazolen und den Tetrazoliumverbindungen nachgewiesen ist.

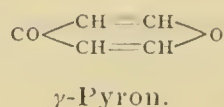
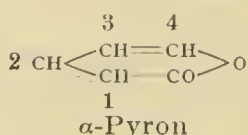


#### 4. Sechsgliedrige heterocyclische Substanzen.

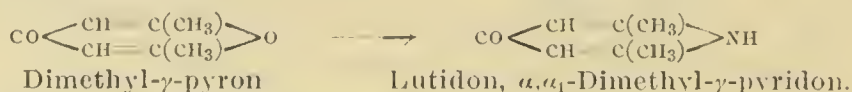
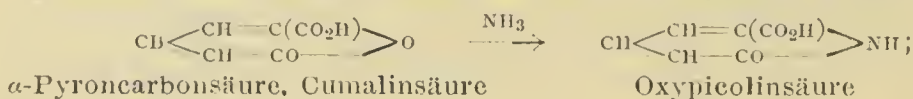
##### A. Monoheteroatomige sechsgliedrige Ringe.

1. Sechsgliedrige Ringe mit einem O-Glied. Es gehören hierher eine Reihe von cyclischen Verbindungen, welche ihrer Natur nach schon bei den Fettsubstanzen oder fettaromatischen Substanzen mit offener Kette abgehandelt wurden, mit denen sie genetisch verknüpft sind. Solche Verbindungen sind: die Anhydride der  $\varepsilon$ -Glycole, wie Pentylenoxyd  $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\rangle\text{O}$  (I, 295), die  $\delta$ -Lactone, wie  $\delta$ -Valerolacton  $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{O}$  (I, 431), die Anhydride der Glutarsäuren, wie Glutarsäureanhydrid  $\text{CH}_2\langle\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{O}$  (I, 444) u. a. m.

Die Lactone von  $\delta$ -Oxydiolefin-carbonsäuren fasst man auch unter der Bezeichnung  $\alpha$ -Pyrone zusammen, während man als  $\gamma$ -Pyrone die isomeren Anhydride von Diolefin-1,3,5-dioxyketonen bezeichnet:



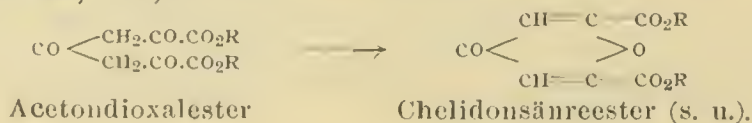
Die Pyrone sind dadurch ausgezeichnet, dass sie durch Erwärmen mit Ammoniak unter Ersatz des Brückensauerstoffatoms durch NH in *Pyridone* oder *Oxypyridine* (S. 527) übergehen, z. B.:



a. Zu den  $\alpha$ -Pyrone gehören die sog. Cumaline:  $\alpha$ -Pyrone, Cumalin  $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$  und 2,4-Dimethyl- $\alpha$ -pyron, Dimethylcumalin  $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{O}_2$  (I, 357) entstehen aus ihren Carbonsäuren: Cumalinsäure  $\text{C}_5\text{H}_3\text{O}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , welche aus Äpfelsäure mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Dimethylcumalinsäure, Isodehydracetsäure  $\text{C}_5\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{O}_2\cdot\text{COOH}$ , welche aus Acetessigester mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gewonnen wird (I, 481).

Von einem  $\alpha,\gamma$ -Pyrone  $\text{CO} \langle \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{smallmatrix} \rangle \text{O}$  leiten sich ab: *Dehydracetsäure* oder 1-Aceto-3-methylpyrone  $\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{O}_2$  (I, 501), welche durch Kochen von Acetessigester und Dehydracetsäure, 1-Aceto-3-methylpyrone-2-carbonsäure, die aus Acetondicarbonsäure mit Essigsäureanhydrid gewonnen wird (I, 501, 486).

b.  $\gamma$ -Pyrone entstehen allgemein aus 1,3,5-Triketonen durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung (B. 24, 111):



Umgekehrt werden sie durch Alkalien leicht wieder in Triketone umgewandelt. Obgleich die Pyrone ein Ketonsauerstoffatom enthalten, reagiren sie nicht mit Hydroxylamin u. dgl.; vgl. auch Xanthone (S. 517).

( $\gamma$ -)Pyrone, Pyrokoman  $C_5H_4O_2$ , Schmp.  $32^0$ , Sdep.  $315^0$ , entsteht aus seinen Carbonsäuren, Koman- und Chelidonsäure, durch  $CO_2$ -Abspaltung beim Erhitzen.  $\alpha, \alpha_1$ -Dimethyl-( $\gamma$ -)pyrone  $C_5H_2(CH_3)_2O_2$ , Schmp.  $132^0$  (Sublimation schon bei  $80^0$ ), Sdep.  $248^0$ , entsteht aus Dehydracetsäure beim Erhitzen mit HJ-Säure, oder aus seiner Dicarbonsäure (A. 257, 253). Beim Kochen mit Baryt wird unter Ringöffnung Diacetylaceton (vgl. Dimethylfurfurau S. 445) gebildet, beim Erwärmen mit  $NH_3$  entsteht Lutidon (S. 527).

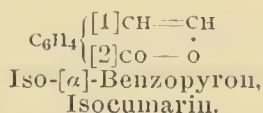
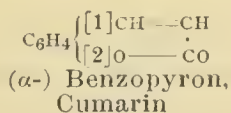
Oxypyron, Pyrokomen- oder Pyromekonsäure  $C_5H_3(OH)O_2$ , Schmp.  $121^0$ , Sdep.  $228^0$ , entsteht durch Destillation seiner Carbonsäuren, Komen- und Mekonsäure; mit Basen bildet es unbeständige Salze.

Pyroncarbonsäure, Komansäure  $C_5H_3(COOH)O_2$ , Schmp.  $250^0$  u. Z., entsteht aus Chelidonsäure durch Abspaltung von  $CO_2$ ; zerfällt beim Kochen mit Kalk in Aceton, Ameisensäure und Oxalsäure; giebt mit  $NH_3$ : Oxypicolinsäure (S. 530). Pyrondicarbonsäure, Chelidonsäure  $C_5H_2(COOH)_2O_2$ , Schmp.  $220^0$ , findet sich zugleich mit Aepfelsäure im Schöllkraut, *Chelidonium majus*, (A. 57, 274) und kann leicht aus Acetondioxalsäure durch  $H_2O$ -Abspaltung gewonnen werden; die Chelidonsäure bildet farblose Salze. Durch Erwärmen mit Alkalien wird sie wieder in Salze der Acetondioxalsäure oder Xanthochelidonsäure übergeführt, welche gelb gefärbt sind; durch Reduction entsteht Acetondiessigsäure oder Hydrochelidonsäure (I, 487) und norm. Pimelinsäure.  $NH_3$  giebt Oxypyridindicarbonsäure (S. 530).

Oxypyroncarbonsäure, Komensäure  $C_5H_2(OH)(COOH)O_2$  aus Mekonsäure, bildet mit  $NH_3$  Dioxypicolin- oder Komenaminsäure (S. 531), ebenso die Oxypyridindicarbonsäure, Mekonsäure  $C_5H(OH)(COOH)_2O_2 + 3H_2O$ , die sich an Morphin (s. d.) gebunden im Opium (A. 83, 352) findet. Sie spaltet leicht  $CO_2$  ab; mit Eisenoxydsalzen wird sie dunkelroth gefärbt.

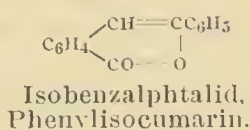
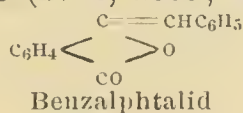
Dimethylpyrondicarbonsäure  $C_5(CH_3)_2(COOH)_2O_2$ ; ihr Diäthylester, Schmp.  $80^0$ , entsteht aus Carbonyldiacetessigester  $CO[CH(CO_2R)COCH_3]_2$  durch  $H_2O$ -Abspaltung (B. 20, 154; vgl. auch B. 24, R. 573).

Benzoderivate des  $\alpha$ -Pyrons sind die Cumarine und Isocumarine:

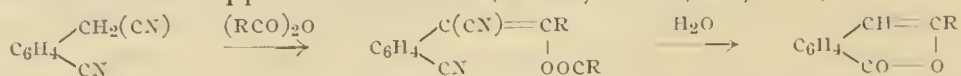


von denen die letzteren durch  $NH_3$ -Flüssigkeit mit gleicher Leichtigkeit in Benzopyridon- oder Oxyisochinolin-derivate übergeführt werden können, wie die Pyrone in Pyridone.

Cumarin und seine Homologen sind als Laktone von o-Oxyzimmtsäuren bereits im Anschluss an die letzteren (S. 275) abgehandelt worden. Isocumarine, die Laktone der den o-Oxyzimmtsäuren isomeren Benzolcarbonsäuren mit ungesättigter in  $\beta$ -Stellung hydroxylierter Seitenkette (S. 282), entstehen allgemein nach folgenden Methoden: 1) Benzal-, Xylal- und Alkylidenphtalide können ungelagert werden in Isobenzalphtalide oder Isocumarine (B. 20, 2363; 24, 3973).

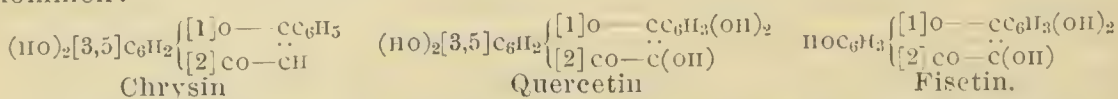


2) Aus den durch Einwirkung von Säureanhydriden oder Chloriden auf o-Cyanbenzylecyanid entstehenden Condensationsprodukten bilden sich durch Behandlung mit Säuren unter Abspaltung der einen und Verseifung der anderen CN-Gruppe Isocumarine (B. **25**, 3566; **27**, 827):



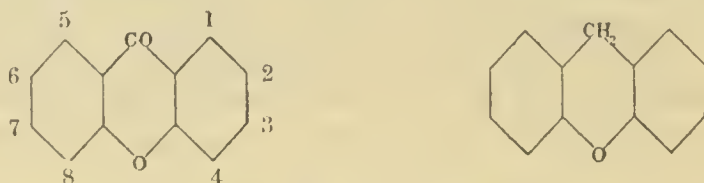
Vom  $\gamma$ -Pyron leiten sich Benzo- und Dibenzo- $\gamma$ -pyrone ab, zu denen verschiedene gelbe Pflanzenfarbstoffe zu rechnen sind (v. Kostanecki).

Derivate des hypothetischen  $\beta$ -Phenylbenzo- $\gamma$ -pyrons, Flavons (flavus gelb) sind das Chrysin, Fisetin, Quercetin, denen, zufolge ihren Spaltungsprodukten, wahrscheinlich folgende Formeln zukommen:

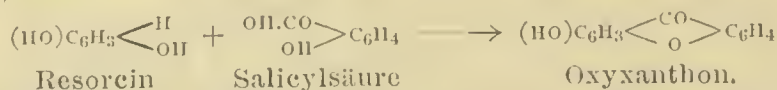


**Chrysin**  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , Schmp.  $275^\circ$ , in Knospen verschiedener Pappelarten vorkommend, wird gespalten in Phloroglucin, Benzoësäure und Essigsäure, **Fisetin**  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , aus dem Fisetholz von *Rhus catinus*, in Resorcin, Protocatechusäure und Glycolsäure, **Quercetin**  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_7$ , Schmp. über  $250^\circ$ , durch Spaltung seines aus der Rinde von *Quercus tinctoria* erhaltenen Glycosids, Quercitrin (S. 429), sowie aus den Blüten der Rosskastanie gewonnen, in Phloroglucin, Protocatechusäure und Glycolsäure (B. **28**, 2302).

Dibenzopyrone sind die sog. **Xanthone** ( $\xi\alpha\rho\theta\acute{o}\varsigma$ , gelb) oder *Diphenylenketonoxyde*, die man auch als Ketoderivate des **Xanthens** oder *Methyldiphenylenoxyds* betrachten kann (B. **26**, 72):



Die Xanthone besitzen *chromogenen* Charakter und stehen den Thioxanthonen (S. 518), Acridonen (S. 553), Thiodiphenylaminen (S. 576) nahe. Allgemein werden sie erhalten durch Condensation von Salicylsäure mit Phenolen durch  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , Essigsäureanhydrid u. a. (B. **21**, 502):



**Xanthon**, *Methyldiphenylenoxyd*  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}$ , Schmp.  $99^\circ$ , Sdep.  $312^\circ$ , entsteht aus Xanthon und Oxyxanthonen durch Reduktion; durch Schmelzen mit Kali bildet es o-Dioxybenzophenon (S. 344). **Tetramethyldiamidoxanthon**, *Tetramethyldiamidodiphenylmethanoxyd*  $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_3 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , Schmp.  $116^\circ$ , aus Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gewonnen, ist die Leukobase des Farbstoffs Pyronin (s. u.) (B. **27**, 3303). **Dinaphtoxanthon**  $\text{C}_{16}\text{H}_{12} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{C}_{10}\text{H}_6$ , Schmp.  $199^\circ$ , entsteht durch Condensation von Formaldehyd mit  $\beta$ -Naphthol (S. 406) (B. **26**, 84).



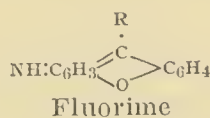
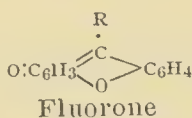
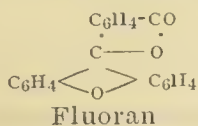
**Xanthydrol**  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\overset{\text{CH(OH)}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\rangle\text{C}_6\text{H}_4$  wird durch vorsichtige Reduktion von Xanthon erhalten; es ist eine leicht veränderliche Substanz, welche gleich dem Benzhydrol (S. 340) grosse Neigung besitzt, unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung in ihren Aether **Xanthydroläther**  $(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O})_2\text{O}$ , Schmp.  $200^\circ$ , überzugehen (B. **26**, 1276; vgl. auch B. **28**, 2310).

**Xanthon**, *Diphenylenketonoxyd*  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$ , Schmp.  $174^\circ$ , Sdep.  $250^\circ$ , entsteht aus Salicylsäurephenylester oder aus Phenylsalicylsäure (S. 216) durch conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ ; aus  $p_2$ -Diamidobenzophenon mit salpetriger Säure (B. **27**, 3363); ferner aus Fluoran und Hydrofluoransäure (S. 363) durch Destillation mit Kalk (B. **25**, 2119). Es reagiert nicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Durch vorsichtiges Schmelzen mit Kali wird es zu Dioxybenzophenon (S. 344) gespalten.

**Oxyxanthone**  $\text{C}_{13}\text{H}_7(\text{OH})\text{O}_2$ ; alle 4 möglichen Isomeren sind dargestellt durch Condensation von Salicylsäure mit Resorcin, Hydrochinon und Brenzcatechin (B. **25**, 1652, **26**, 71).

**Euxanthon**, 1,7-Dioxyxanthon  $\text{HO}\text{C}_6\text{H}_3\langle\overset{\text{CO}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\rangle\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}$ , gelbe Nadeln, Schmp.  $237^\circ$  (sublimierend), findet sich frei und in Verbindung mit Glucuronsäure (I, 545), als Euxanthinsäure, im *Indischgelb* (Indian yellow) und wird synthetisch durch Condensation von 2 Mol.  $\beta$ -Resorcylsäure oder Hydrochinoncarbonsäure mittelst  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  gewonnen (B. **24**, 3982; **27**, 1989; A. **254**, 265). **Trioxyxanthon**, Gentiseïn  $\text{C}_{13}\text{H}_7(\text{OH})_3\text{O}_2(+2\text{H}_2\text{O})$ , Schmp.  $315^\circ$ , synthetisch aus Hydrochinoncarbonsäure mit Phloroglucin gewonnen, färbt gebeizte Baumwolle hellgelb; sein Monomethyläther ist das in der Enzianwurzel, *Gentiana lutea*, vorkommende Gentisin (B. **27**, 190). **Dinaphtoxanthone**, **Phenonaphtoxanthone** vgl. B. **25**, 1641.

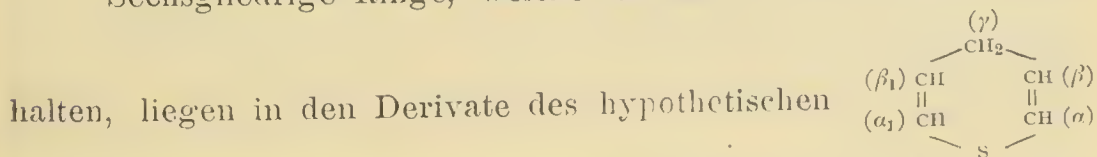
Verwandt mit den Xanthonen sind die **Fluorane**, **Fluorone** und **Fluorime** (B. **25**, 2119; **27**, 2887):



welche die Stammsubstanzen der Fluoresceinfarbstoffe sind (S. 363, 365). Zuden Fluorimen gehört auch der Farbstoff **Pyronin**  $(\text{CH}_3)_2\text{N}.\text{C}_6\text{H}_3\langle\overset{\text{CH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}\rangle\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$ , welches aus Dioxy-tetramethyldiamidodiphenylmethan durch Wasserabspaltung und Oxydation gewonnen wird; Pyronin färbt Seide und tannirte Baumwolle schön rosa (B. **27**, 2896, 3304).

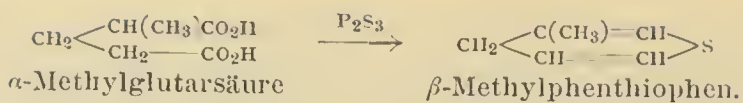
## 2. Sechsgliedrige Ringe mit einem S-Glied.

Sechsgliedrige Ringe, welche Schwefel als Heteroatom enthalten, liegen in den Derivate des hypothetischen



**Penthiophen**s, eines Ringhomologen des Thiophens (S. 449), vor, die bisher nur in geringer Zahl bekannt geworden sind.

$\beta$ -Methylpenthiophen  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{S}$ , Oel, Sdep.  $134^\circ$ , sp. G. 0,994 ( $19^\circ$ ), entsteht aus  $\alpha$ -Methylglutarsäure mit  $\text{P}_2\text{S}_3$  in ähnlicher Weise wie Thiophen aus Bernsteinsäure (S. 450) (B. **19**, 3266):



Es färbt sich mit Isatin oder Phenanthrenchinon und Schwefelsäure wie die Thiophene. Im übrigen ist es unbeständiger als die Thiophene und wird schon durch ganz verdünnte Chamäleonlösung verbrannt. Mit Acetylchlorid und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  giebt es: Acetylmethylphenthiophen  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{COCH}_3)(\text{CH}_3)\text{S}$ , Sdep.  $235^\circ$ .

Ein Dibenzoderivat des Phenthiophens ist das

Thioxanthen, oder *Methylendiphenylsulfid*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $128^\circ$ , Sdep.  $340^\circ$ . Es bildet sich pyrogen aus Phenyl-tolylsulfid, sowie durch Reduktion mit HJ-Säure und Phosphor aus seinem Keton dem

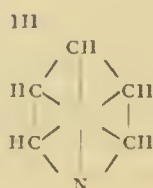
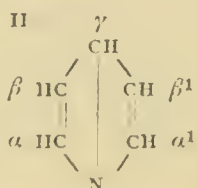
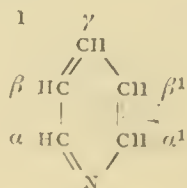
Thioxanthon, *Benzophenonsulfid*  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{OS} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{S} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $207^\circ$ , Sdep.  $372^\circ$ ; letzteres, ein Analogon des Xanthons (S. 516), entsteht diesem ähnlich aus Thiophenylsalicylsäure durch  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (A. 263, 1); durch Oxydation giebt es ein Sulfon:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{SO}_2 \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$ .

### 3. Sechsgliedrige Ringe mit einem N-Glied.

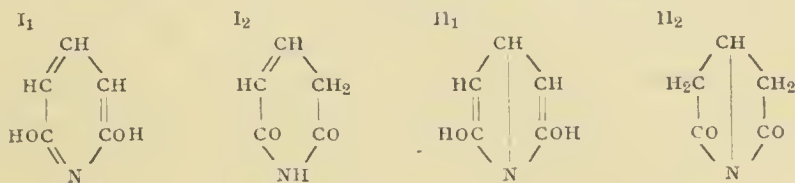
#### I. Pyridingruppe.

Das Pyridin  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ist die Stammsubstanz vieler Pflanzenalkaloide. Die Pyridinverbindungen zeigen ähnlich den Benzolverbindungen eine sehr grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel, insofern die Pyridinabkömmlinge mit Seitenketten, z. B. die Alkylpyridine  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{N}$  u. s. w., wie die Alkylbenzole durch Oxydation in Carbonsäuren übergehen, ohne dass der Pyridinkern angegriffen wird. Wie bei den aromatischen Verbindungen, nimmt man zur Erklärung dieses Verhaltens in den Pyridinverbindungen einen dem sechsgliedrigen Benzolring ähnlichen aus fünf Kohlenstoffatomen und einem N-Atom bestehenden sechsgliedrigen Ring an, dessen Wasserstoffverbindung das Pyridin ist: Benzol, in dem eine CH- oder Methin-Gruppe durch ein N-Atom ersetzt ist.

Für das Pyridin kommen folgende Strukturformeln in Betracht: 1) die Formel von Körner und 2) die Formel von Riedel, die sich dadurch von einander unterscheiden, dass in der Formel von Körner das N-Atom an zwei Kohlenstoffatome, in der Formel von Riedel an drei Kohlenstoffatome gebunden ist. Zu dieser Formel gesellt sich 3) die von Bamberger und v. Pechmann befürwortete centrische Formel des Pyridins (B. 24, 3151), die sich einer experimentellen Begründung entzieht (vgl. auch S. 23).



Um die Frage experimentell zu entscheiden, ob in dem Pyridin das N-Atom an zwei oder an drei Kohlenstoffatome gebunden ist, stellte Kekulé<sup>1)</sup> eine Reihe von Versuchen an, ausgehend von folgender Ueberlegung. Denkt man sich in den beiden Pyridinformeln I und II die  $\alpha$ -Wasserstoffatome durch zwei OH-Gruppen ersetzt, so wird dadurch der Zusammenhang zwischen N und den nunmehr mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatomen gelockert. Dies wird sofort einleuchtend, wenn man die C(OH)-Gruppen in die Ketoform umgelagert denkt:



Die gewöhnliche Schreibweise des Pyridins verschleiert den Zusammenhang dieser Pyridinderivate mit den aliphatischen Verbindungen, als deren Abkömmlinge sie betrachtet werden können. Klarer lässt die folgende Schreibweise diesen Zusammenhang hervortreten:



Man sieht dann leicht, dass durch die Formel I<sub>2</sub> ein Glutaconsäureabkömmling: das Glutaconsäureimid und durch die Formel II<sub>2</sub> ein  $\beta$ -Amidoglutarsäureabkömmling, ein inneres Imid der  $\beta$ -Amidoglutarsäure dargestellt wird. Nach der Formel II<sub>2</sub> würde dem inneren  $\beta$ -Amidoglutarsäureimid eine ähnliche Constitution zukommen, wie sie von Kekulé für das Fumarimid vermuthet wurde, und da letzteres aus äpfelsaurem Ammonium entstehen soll, so ging Kekulé von der  $\beta$ -Oxyglutarsäure (I, 479) aus und versuchte aus ihrem Ammoniumsalz durch Erhitzen das Homofumarimid zu gewinnen, allein ohne Erfolg. Nunmehr versuchte Kekulé von dem  $\beta$ -Oxyglutarsäurediamid (+ 2H<sub>2</sub>O), von der Glutaconaminsäure und dem Glutacondiamid aus zum Pyridin zu gelangen. In der That liefern die genannten drei Substanzen mit concentrirter Schwefelsäure das Glutaconimid oder Dioxypyridin (I, 457) der Formel I<sub>2</sub><sup>2)</sup>. Das Vorhandensein der Imidogruppe wurde festgestellt durch Umwandlung der Natriumverbindung des Glutaconimids in Methylglutaconimid, aus dem HJ: Methylamin abspaltete und durch Darstellung des Nitrosoglutaconimides. Durch Aufspaltung des Glutaconimides entstand Glutaconsäure. Den Einwand, dass hierbei zunächst  $\beta$ -Amidoglutarsäure gemäss Formel II<sub>2</sub> entstehe und aus dieser durch Abspaltung von NH<sub>3</sub>: Glutaconsäure, widerlegt auch das Verhalten der  $\beta$ -Amidoglutarsäure, die unter denselben Bedingungen keine Glutaconsäure ergibt. Ebenso wenig liefert die  $\beta$ -Amidoglutarsäure: Glutaconimid oder einen isomeren Körper; der Ringschluss misslang.

Den Zusammenhang des Glutaconimides mit Pyridin, dass bei der

1) B. 23, 1265 und nach gütigen Privatmittheilungen.

2) Aus homologen Glutaconsäureestern wie Methylglutaconsäureester, Benzylglutaconsäureester (S. 286) sind durch Einwirkung von NH<sub>3</sub> homologe Dioxypyridine dargestellt worden, vgl. S. 527.

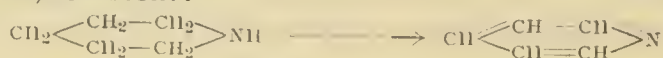


Destillation des Glutaconimids mit Zinkstaub entsteht, wies Kekulé durch Umwandlung des Glutaconimids mittelst  $\text{PCl}_5$  in *Pentachlorpyridin* nach, identisch mit dem Pentachlorpyridin aus Pyridin.

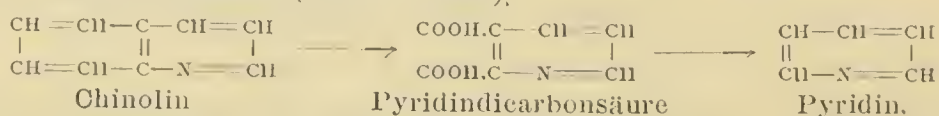
Auf Grund dieser Thatsachen hält es Kekulé für sehr wenig wahrscheinlich, dass in dem Pyridin der Stickstoff an die drei Kohlenstoffatome  $\alpha, \alpha_1, \gamma$  gebunden ist, wie es Riedel's Formel verlangt, während die Körner'sche Formel mit den Versuchsergebnissen ganz im Einklang steht, also durch sie gestützt wird.

Die centrische Formel des Pyridins bei der sich die „centrischen Bindungen“ in labilem Gleichgewicht befinden, erlaubt es manche Uebergänge ohne Verschiebung der doppelten Bindung zu erklären, trennt dafür das Pyridin von Verbindungen, die wie z. B. die Glutaconsäure und das Glutaconimid in nahen genetischen Beziehungen zum Pyridin stehen.

Wichtig für die Erkenntniss der Constitution des Pyridins ist ferner seine Bildung aus Piperidin (Hexahydropyridin oder Pentamethylenimin S. 532), welches durch Erhitzen von  $\text{HCl}$ -Pentamethylen-diamin oder  $\delta$ -Chloramylamin (I, 305) entsteht:



sowie diejenige, aus den ebenfalls synthetisch gewonnenen Benzopyridinen, Chinolin und Isochinolin (S. 537 u. 548):

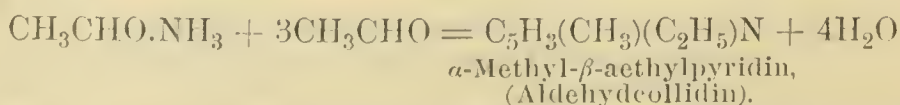


Das Pyridin und eine Reihe seiner Homologen entstehen bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen und finden sich daher im Steinkohlentheer (S. 31) und im Knochenöl (vgl. S. 454).

Aus dem Knochenöl wurden die ersten Pyridinbasen von Anderson 1846 isolirt. Eingehender wurden dieselben 1879 und den folgenden Jahren von Weidel und Schülern, sowie von Ladenburg und anderen untersucht.

Ihre Entstehung verdanken die Pyridinbasen im Knochenöl der Wechselwirkung von Fetten (Glycerinestern) mit ammoniakhaltigen Substanzen (wie Eiweiss u. dergl.), indem wahrscheinlich das aus den ersteren entstehende Acrolein mit dem Ammoniak sich zu Pyridinen condensirt (vgl. synthetische Bildungsweise 1). Fettfreier Knochenleim liefert nämlich keine Pyridinbasen, sondern hauptsächlich Pyrrole (S. 454) (B. 13, 83). Gegenwärtig gewinnt man die Pyridinbasen meist aus dem Steinkohlentheer (A. 247, 1). Sie finden sich in der Reinigungssäure, aus der sie leicht gewonnen werden, als sog. Pyridinbasengemeuge, welches zur Zeit in Deutschland auch zur Denaturirung des Spiritus verwendet wird.

**Synthetische Bildungsweisen von Pyridinderivaten:** 1) Beim Erhitzen von *Aldehydammoniaken* für sich oder mit Aldehyden und Ketonen entstehen Alkylpyridine (A. 59, 298; 155, 310; B. 23, 685 u. a.), z. B.:

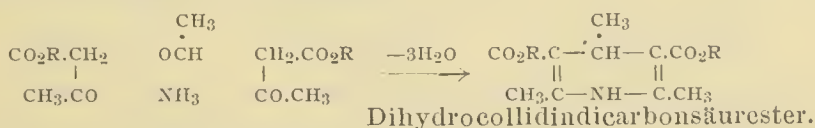


Bei dieser Reaction entstehen offenbar durch Condensation mehrerer

Aldehydmoleküle zunächst ungesättigte Aldehyde mit längerer Kohlenstoffkette, die sich dann mit dem Ammoniak unter Ringschluss condensiren. *β-Picolin* (S. 524) kann auch dargestellt werden durch Erhitzen von Glycerin mit  $P_2O_5$  und ammoniakhaltigen Substanzen wie Acetamid oder besser Ammoniumphosphat (B. **24**, 1676), wobei als Nebenproducte Pyrazine entstehen (s. d.).

2) Eine sehr allgemeine Methode der Synthese von Pyridinderivaten besteht in der Condensation von *β-Diketoverbindungen* mit *Aldehyden* und *Ammoniak* (Pyridinsynthesen von Hantzsch):

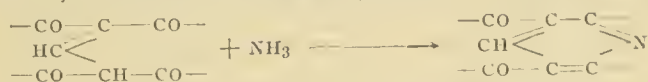
Beispiel a: Aus Acetessigester (2 Mol.), Acetaldehyd und  $NH_3$  (oder Aldehydammoniak) entsteht *Dihydrocollidindicarbonsäureester* oder 1,3,5-Trimethyldihydropyridindicarbonsäureester, der sich leicht durch Entziehung zweier H-Atome in das betr. Pyridinderivat überführen lässt (A. **215**, 1; B. **18**, 2579):



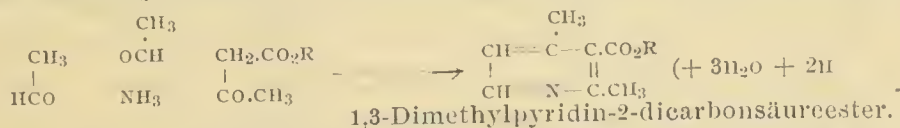
Der Acetaldehyd kann durch seine Homologen oder Benzaldehyd, das zweite Mol. Acetessigester durch 1,3-Diketone wie Acetylaceton, Benzoylaceton ersetzt werden (B. **24**, 1669).

Man kann annehmen, dass bei obiger Reaction der Aldehyd mit dem Acetessigester zunächst Aethylidendiacetessigester  $CH_3CH[CH(CO_2R) \cdot COCH_3]_2$  bildet, ein 1,5-Diketonderivat, das sich mit Ammoniak in ähnlicher Weise zum Pyridinring schliesst, wie die 1,4-Diketone mit  $NH_3$  Pyrrole bilden (S. 444). Dementsprechend bildet sich der Dihydrocollidindicarbonsäureester auch in guter Ausbeute durch Condensation von Aethylidenacetessigester und *β*-Amidocrotonsäureester, indem sich der letztere an die ungesättigte Bindung des ersteren addirt worauf Ringschluss erfolgt (vgl. B. **24**, 1667). Ferner erhält man ganz glatte Pyridinderivate, wenn man Oxymethylenacetessigester mit *β*-Amidocrotonsäureester condensirt (B. **26**, 2734) oder ganz allgemein  $NH_3$  einwirken lässt auf die 1,5-Diketone der Con-

stitution  $\begin{array}{c} -CO > C = CO- \\ | \\ CH > CH-CO- \\ | \\ -CO > CH-CO- \end{array}$ , die man durch Condensation des Aethoxymethylenacetessigester und analog zusammengesetzter Verbindungen mit *β*-Keton-säureestern oder 1,3-Diketonen erhält (B. **28**, R. 491):

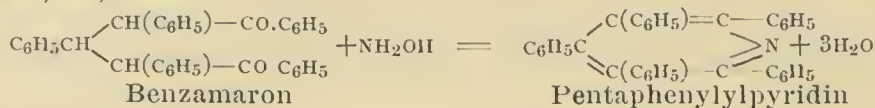


Beispiel b. Aus Acetessigester (1 Mol.) und Acetaldehyd (2 Mol.) mit  $NH_3$  entsteht 1,3-Dimethylpyridin-2-carbonsäureester:

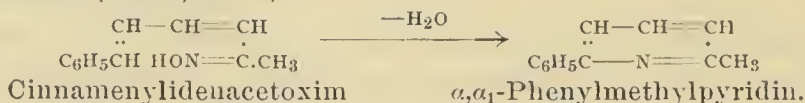


Der Mechanismus der Reaction wird ein ähnlicher sein wie in Beispiel a; das primär gebildete Dihydroproduct wird jedoch vermuthlich durch überschüssigen Aldehyd zum entsprechenden Pyridin oxydirt. Durch Anwendung verschiedener Aldehyde kann man auch diese Reaction variiren.

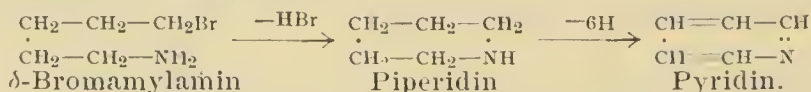
3) 1,5-Diketone, deren Ketogruppen an Phenylreste gebunden sind (1,3-Dibenzoylparaffine), geben durch Einwirkung von Hydroxylamin Pyridine (A. **281**, 36):



Auch die Oxime von Diolefinmonoketonen liefern bei der trockenen Destillation Pyridine (B. **28**, 1726):



4) Pyridine entstehen durch Oxydation der synthetischen Hexahydropyridine, Piperidine oder Pentamethylenimide (S. 531) mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  oder Silberacetat (B. **25**, 1621):



5) Oxyypyridinderivate (Pyridone) entstehen aus den Pyronderivaten (S. 514) mit Ammoniak, indem das Brückensauerstoffatom der Pyrone durch die NH Gruppe ersetzt wird.

6)  $\alpha, \alpha_1$ -Dioxypyridine, welche man auch als Imide der Glutaconsäure und ihrer Homologen auffassen kann, entstehen aus Glutaconsäure und dergl. durch Ringschluss (vgl. I, 457; II, 519); ähnlich entsteht aus Aconitsäureester mit  $\text{NH}_3$ , sowie aus Citramid (I, 510): Dioxypyridinecarbonsäure, *Citrazinsäure*.

7) Merkwürdig ist die Bildung von  $\beta$ -Chlor- und  $\beta$ -Brompyridin aus Pyrrolkalium, oder Pyrrol und  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  beim Erhitzen mit  $\text{CCl}_3\text{H}$  und  $\text{CBr}_3\text{H}$  (S. 455).

Mit  $\text{CH}_2\text{I}_2$  entsteht Pyridin, mit  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$   $\beta$ -Phenylpyridin (B. **20**, 191). Aus Alkylpyrrolen entstehen beim Erhitzen mit Salzsäure Alkylpyridine (B. **19**, 2196); vgl. auch die Umwandlung von Alkylindolen in Chinolinderivate (S. 536).

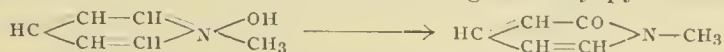
Verhalten: Die Pyridinbasen sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem Geruch. Das Pyridin mischt sich mit Wasser, die Löslichkeit der höheren homologen Glieder nimmt rasch ab und ist in der Kälte häufig grösser als in der Wärme. Die Pyridine sind tertiäre Basen, bilden daher mit einem Äquivalent der Säuren

1) *Salze*. Die Platindoppelsalze der Formel  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$  verlieren bei längerem Kochen mit Salzsäure  $2\text{HCl}$  unter Bildung von  $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{PtCl}_4$  (vgl. Pyrazole S. 479). Mit vielen anorganischen Salzen geben die Pyridine additionelle Verbindungen, von denen diejenigen mit  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{AuCl}_3$  charakteristisch und zur Trennung einzelner Basen von einander geeignet sind (A. **247**, 1).

2) Mit Jodalkylen vereinigen sich die Pyridine zu *Alkylpyridiniumjodiden*.



Die entsprechenden Alkylpyridiniumhydroxyde scheinen sehr unbeständig zu sein; wenn man die Jodide mit Natronlauge und Ferridcyankalium behandelt, geben sie unter Atomverschiebung n-Alkylpyridone:



(B. 25, 3326; vgl. auch die Chinoliniumvbdgn. S. 537).

3) Ebenso wie Jodalkyl addiren die Pyridine auch Chloressigsäure und deren Homologe unter Bildung von *Pyridinbetaïnen*.

4) Durch Erhitzen auf 300° bilden die Alkylpyridiniumjodide: Alkylpyridine unter *Wanderung* der *Alkylgruppe* an das  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -C-Atom (Ladenburg, B. 17, 772), ähnlich wie n-Alkylaniline homologe Aniline liefern (S. 57).

5 a)  $\alpha$ -Methylpyridine condensiren sich mit Aldehyden beim Erhitzen mit Wasser aldolartig zu secundären Alkoholen, sog. *Alkinen* (B. 23, 2709) z. B. giebt  $\alpha$ -Picolin mit Acetaldehyd:  $\alpha$ -Picolylmethylalkin ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) $\text{CH}_2\text{CHOH}\cdot\text{CH}_3$ ; besonders charakteristisch sind die Verbindungen mit Chloral (B. 26, 1414).

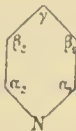
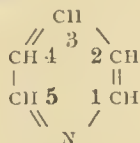
5 b) Beim Erhitzen der  $\alpha$ -Methylpicoline mit Aldehyden und Chlorzink entstehen Pyridine mit olefinischer Seitenkette, so aus  $\alpha$ -Picolin mit Benzaldehyd: *Stilbazol* ( $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) $\text{CH}:\text{CHC}_6\text{H}_5$  (S. 525).

6) Durch Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chromsäure, werden die Pyridine meist nicht angegriffen, dagegen werden durch Kaliumpermanganatlösung alle homologen Pyridine, auch die Phenylpyridine, zu *Pyridincarbonsäuren* (S. 528) oxydirt, welche bei der Destillation mit Kalk schliesslich Pyridin liefern.

7) Reductionsmittel, wie Natrium und Alkohole, führen die Pyridinbasen in *Hexahydropyridine* oder Piperidine über, welche durch verschiedene Methoden zu Fettkörpern aufgespalten werden können (vgl. Piperidin-Spaltungen S. 532). Durch Erhitzen mit HJ werden die Pyridine zu *Paraffinen* reducirt, so Pyridin zu Pentan.

9) *Halogen-, Nitro-, Sulfosäure-derivate* (S. 526) werden aus den Pyridinen weit schwieriger gewonnen als aus den Benzolen.

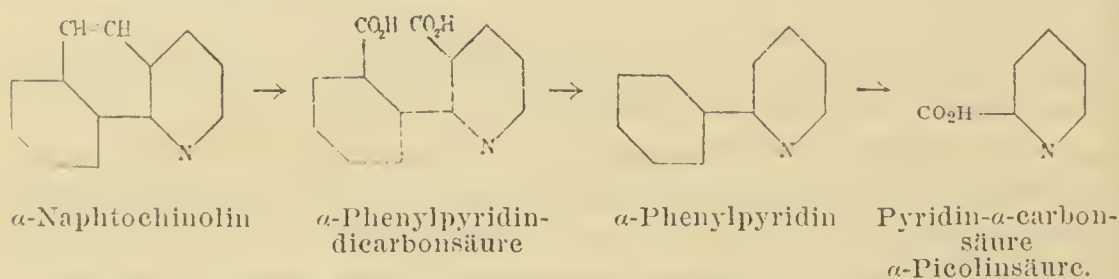
*Isomerien.* Die aus dem Pyridin durch Ersetzung der Wasserstoffatome entstehenden Derivate können in ihren möglichen Isomerien aus den gegebenen Structurformeln leicht abgeleitet werden und sind den Isomerien der Benzolderivate ganz analog. Bezeichnet man die 5 Wasserstoffatome des Pyridinkerns mit Zahlen oder Buchstaben, entsprechend dem Schema



so sind die Stellungen 1 und 5, ferner 2 und 4 (ähnlich wie im Benzol) gleichwerthig (vgl. S. 15). Erstere kann man als Ortho, letztere als Metallstellungen bezeichnen, während der nur einmal vorhandene Ort 3 der

Parastellung des Benzols entspricht. Es ergibt sich hieraus, dass die Monoderivate des Pyridins  $C_5H_4(X)N$  in je drei Isomeren existiren können, während von den Biderivaten  $C_5H_3(X_2)N$  je 6 Isomere möglich sind. Es wird dies durch die Existenz von 3 Methyl-, Propyl- und Phenyl-pyridinen  $C_5H_4(R)N$ , von 3 Pyridinmonocarbonsäuren  $C_5H_4(CO_2H)N$ , von 6 Dicarbonsäuren u. s. w. bestätigt. Die Ortsbestimmung der Pyridinderivate ergibt sich meist durch Ueberführung derselben in Carbonsäuren des Pyridins.

Die Constitution der Pyridinmonocarbonsäuren. Die Constitution der Pyridin- $\alpha$ -carbonsäure oder Picolinsäure und der Pyridin- $\beta$ -carbonsäure oder Nicotinsäure folgt aus ihrer Entstehung bei der Oxydation von  $\alpha$ - und beziehungsweise  $\beta$ -Phenylpyridin.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylpyridin sind aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinolin erhalten worden; durch deren Oxydation zunächst  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylpyridindicarbonsäuren entstehen, aus welchen durch Abspaltung von  $2CO_2$  die Phenylpyridine gebildet werden. Dieser Constitutionsbeweis setzt demnach die Constitution von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinolin (S. 545) voraus: die Ableitung der Constitution der Picolinsäure veranschaulicht das nachfolgende Schema:



Eine einfachere Methode der Ortsbestimmung ist aus dem Verhalten der Pyridindicarbonsäuren abgeleitet worden (B. 18, 2967): Die durch Oxydation von Chinolin entstehende Chinolinsäure (Pyridindicarbonsäure) hat die Stellung (1, 2), die aus Isochinolin entstehende Cinchomeronsäure die Stellung (2, 3). Die Chinolinsäure liefert beim Erhitzen durch Abspaltung von  $1CO_2$  Nicotinsäure, die Cinchomeronsäure aber Nicotinsäure und Isonicotinsäure; die Nicotinsäure ist daher  $\beta=2$ , die Isonicotinsäure  $\gamma=3$ .

**Pyridin**  $C_5H_5N$ , Sdep.  $114,8^\circ$ , spec. Gew. 1,003 ( $0^\circ$ ), wird aus Knochenöl gewonnen und entsteht aus allen Pyridincarbonsäuren durch Destillation mit Kalk. Sein zerfliessliches HCl-Salz  $C_5H_5N \cdot HCl$  giebt mit  $PtCl_4$  ein schwer lösliches Platindoppelsalz  $PtCl_4 \cdot (C_5H_5NHCl)_2$ , Schmp.  $240^\circ$ . Jodmethylat s. B. 18, 3438. Pyridin-betaïn  $C_5H_5N < \begin{smallmatrix} CH_2-CO \\ O \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $150^\circ$  u. Z., entsteht aus Pyridin und Chloressigsäure (B. 23, 2609). Ueber Einwirkung von Pyridin auf Acetylchlorid und Benzoylchlorid vgl. I, 501; B. 26, R. 54. Mit Na und Alkohol reducirt giebt es Piperidin, mit HJ erhitzt norm. Pentan.

**1. Homologe Pyridine.** Methylpyridine  $C_5H_4(CH_3)N$  Picoline (von pix, Theer, weil sie aus Knochentheer gewonnen wurden):  $\alpha$ -Picolin, Sdep.  $130^\circ$ , spec. Gew. 0,965 giebt durch Oxydation *Picolinsäure*,  $\beta$ -Picolin, Sdep.  $143^\circ$ , spec. Gew. 0,977 entsteht durch Destillation von Strychnin (S. 568) (B. 23, 3555), ferner beim Erhitzen von Glycerin mit  $P_2O_5$  und Ammoniumphosphat (S. 521), sowie auch durch Erhitzen von

Trimethylendiaminchlorhydrat (B. **23**, 2730); giebt durch Oxydation *Nicotinsäure*.  $\gamma$ -Picolin, Sdep. 144<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,974, wird auch durch Erhitzen von Pyridinjodmethylat (S. 523) erhalten; giebt *Isonicotinsäure*.

**Dimethylpyridine**, **Lutidine**  $C_5(CH_3)_2H_3N$ ; im Knochenöl sind hauptsächlich  $\alpha, \alpha_1$ -Lutidin, Sdep. 142<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,942,  $\alpha, \gamma$ -Lutidin, Sdep. 157<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,949, und  $\alpha, \beta$ -Lutidin enthalten (B. **21**, 1006).  $\beta, \beta_1$ -Lutidin, Sdep. 170<sup>0</sup>, wird aus seiner Carbonsäure (B. **23**, 1113) erhalten.

$\alpha$ -Aethylpyridin  $C_5(C_2H_5)H_4N$ , Sdep. 148<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,949, und  $\gamma$ -Aethylpyridin, Sdep. 165<sup>0</sup>, spec. Gew. 0,952, werden durch Erhitzen von Pyridinjodäthylat,  $\beta$ -Aethylpyridin, Sdep. 166<sup>0</sup>, neben der  $\gamma$ -Verbindung durch Destillation von Cinchonin (S. 564) oder Brucin (S. 568) mit Kali gewonnen.

**1,3,5-Trimethylpyridin**, **Collidin**  $C_5(CH_3)_3H_2N$ , Sdep. 172<sup>0</sup>, wird aus dem synthetischen Dihydrocollidindicarbonsäureester (S. 521) durch Oxydation, Verseifung und  $CO_2$ -Abspaltung dargestellt. **1,4-Methyläthylpyridin**, **Aldehydcollidin**  $C_5(CH_3)(C_2H_5)H_3N$ , Sdep. 178<sup>0</sup>, ist aus verschiedenen Aldehydverbindungen erhalten worden (S. 520).

$\alpha$ -Propylpyridin, **Conyryn**  $C_5(C_3H_7)H_4N$ , Sdep. 167<sup>0</sup>, wird aus Coniin (S. 555) durch Destillation mit Zinkstaub gewonnen.  $\alpha$ -Isopropylpyridin, Sdep. 158<sup>0</sup>, entsteht neben der  $\gamma$ -Verbindung durch Erhitzen von Pyridinjodpropylat oder -jodisopropylat.

$\beta, \beta_1$ -Dibenzylpyridin  $C_5H_3(C_7H_7)_2N$ , Schmp. 89<sup>0</sup>, erhält man durch Condensation von Benzaldehyd mit Benzoylpiperidin (S. 533), (A. **280**, 36).

$\alpha$ - und  $\beta$ -Phenylpyridin  $C_5(C_6H_5)H_4N$ , Sdep. 269<sup>0</sup> und 270<sup>0</sup> werden aus ihren Carbonsäuren den Spaltungsprodukten von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthochinolin, durch  $CO_2$ -Abspaltung dargestellt (vgl. S. 524);  $\gamma$ -Phenylpyridin, Schmp. 77<sup>0</sup>, Sdep. 274<sup>0</sup>, durch Umformung des Condensationsproduktes von Acetessigester mit Benzaldehyd und  $NH_3$  (vgl. S. 521).

$\alpha, \alpha_1$ -Phenylmethylpyridin,  $C_5(C_6H_5)(CH_3)H_3N$ , Sdep. 281<sup>0</sup>, aus Cinnamylidenacetoxim (S. 522 u. B. **28**, 1727). **Tetra- und Pentaphenylpyridin**, Schmp. 179<sup>0</sup> und 240<sup>0</sup>, entstehen aus Desoxybenzoinbenzylidenacetophenon und aus Benzamaron mit  $NH_2OH$  (S. 522), (A. **281**, 50; B. **26**, 440).

$\gamma, \gamma$ -Dipyridyl  $(C_5H_4N)_2 + 2H_2O$ , Schmp. 73<sup>0</sup> (114<sup>0</sup>), Sdep. 305<sup>0</sup>, bildet sich neben einem öligen polymeren Pyridin  $(C_5H_5N)_x$  aus Pyridin durch Einwirkung von Natrium (B. **24**, 1478).  $\beta, \beta_1$ -Dipyridyl, Schmp. 68<sup>0</sup>, Sdep. 287<sup>0</sup>, aus seiner Dicarbonsäure, einem Oxydationsprodukt des Phenanthrolins (S. 547). Ueber ein weiteres Dipyridyl vgl. B. **21**, 1077.

**Vinylpyridin**  $C_5(C_2H_3)H_4N$ , Sdep. 160<sup>0</sup>, entsteht aus Picolylalkin (S. 528) durch  $H_2O$ -Abspaltung, aus Pyridyl- $\beta$ -brompropionsäure (S. 531) durch  $CO_2$  und  $HBr$ -Abspaltung, sowie beim Leiten von Aethylen mit Pyridindampf durch glühende Röhren (B. **20**, 1644; A. **265**, 229).

$\alpha$ -Allylpyridin  $C_5(C_3H_5)H_4N$ , Sdep. 290<sup>0</sup>, aus Picolin und Paraldehyd beim Erhitzen auf 260<sup>0</sup> (A. **247**, 26), giebt bei der Reduction mit Na und Alkohol: Propylpiperidin oder inaktives *Coniin* (S. 555). **Styrylpyridin**, **Stilbazol**,  $C_5(CH:CHC_6H_5)H_4N$ , Schmp. 91<sup>0</sup>, Sdep. 325<sup>0</sup>, aus  $\alpha$ -Picolin mit Benzaldehyd und  $ZnCl_2$ .

**2. Halogenpyridine:** Am Kern halogensubstituierte Pyridine werden nur schwierig durch directe Einwirkung der Halogene auf Pyridine gewonnen; bei den homologen Pyridinen substituiert namentlich Brom leicht die Alkylgruppe (vgl. B. **25**, 2985; **28**, 1759).



Leichter wird der Ersatz der Pyridinwasserstoffatome durch Erhitzen des Pyridins oder der Oxypyridine mit  $\text{PCl}_5$  oder  $\text{SbCl}_5$  erreicht.

$\alpha$ -Chlorpyridin Sdep.  $166^\circ$  entsteht aus  $\alpha$ -Oxypyridin mit  $\text{PCl}_5$ ;  $\beta$ -Chlorpyridin, Sdep.  $148^\circ$ , und  $\beta$ -Brompyridin, Sdep.  $170^\circ$ , entstehen aus Pyrrolkalium mit  $\text{CCl}_3\text{H}$  oder  $\text{CBr}_3\text{H}$  (S. 522); Dichlorpyridin, Schmp.  $67^\circ$ , und Trichlorpyridin, Schmp.  $50^\circ$ , aus pyridindisulfosanrem Barium mit  $\text{PCl}_5$ . Tetrachlorpyridin, Schmp.  $80\text{--}85^\circ$ , und Pentachlorpyridin  $\text{C}_5\text{Cl}_5\text{N}$ , Schmp.  $124$  bis  $125^\circ$ , entstehen aus Pyridin und  $\text{PCl}_5$ , das Perchlorpyridin auch aus Dioxypyridin (Glutaconimid) mit  $\text{PCl}_5$  (Kekulé, vgl. S. 520).

**3. Pyridinsulfosäuren** werden neben Pyridin beim Erhitzen von Piperidin mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  gewonnen.  $\beta$ -Pyridinsulfosäure  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\text{N}$ , entsteht auch aus Pyridin mit Schwefelsäure. Ihr Natriumsalz giebt durch Destillation mit CNK  $\beta$ -Cyanpyridin, Schmp.  $49^\circ$ , das Nitril der Nicotinsäure (S. 529), durch Schmelzen mit Kali  $\beta$ -Oxypyridin.

**4. Nitropyridine:** Der Nitrirung scheint der Pyridinkern nur zugänglich zu sein, wenn sich an demselben  $\text{NH}_2$ -,  $\text{OH}$ - oder dergl. Gruppen befinden, welche auch beim Benzol die Nitrirung erleichtern (vgl. S. 137).

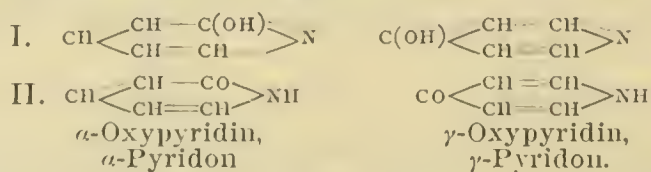
Durch Nitriren des  $\beta$ -Oxypyridins (S. 527) in Form seines Acetyl-esters mit  $\text{N}_2\text{O}_5$ -haltiger Salpetersäure entstehen zwei Nitrooxypyridine, Schmp.  $211^\circ$  und  $295\text{--}298^\circ$  u. Z., und Dinitrooxypyridin, Schmp.  $133^\circ$  (B. 28, R. 911). Nitro- $\alpha$ -amidopyridin- $\beta_1$ -carbonsäure, Schmp.  $280^\circ$ , aus Amidonicotinsäure (B. 26, 2189) mit Salpeter-Schwefelsäure.

**5. Amidopyridine** sind aus Pyridinecarbonsäureamiden mit Brom und Kalilauge nach der Hofmann'schen Reaction erhalten worden:

$\alpha$ -Amidopyridin, Schmp.  $56^\circ$ , Sdep.  $204^\circ$  aus  $\alpha$ -Picolinsäureamid (B. 27, R. 411 vgl. ferner B. 27, 840 u. 26, 2189).  $\beta$ -Amidopyridin, Schmp.  $64^\circ$ , Sdep.  $251^\circ$ , aus Nicotinsäureamid (B. 28, R. 322) mit Brom und Kalilauge. Chlorsubstituirte  $\alpha$ -Amidopyridine wurden erhalten durch Einwirkung von  $\text{PCl}_5$  auf  $\beta$ -Oxyglutarsäureamid: Trichlor- $\alpha$ -amidopyridin  $\text{C}_5\text{HCl}_3(\text{NH}_2)\text{N}$ , Schmp.  $143^\circ\text{--}144^\circ$ .

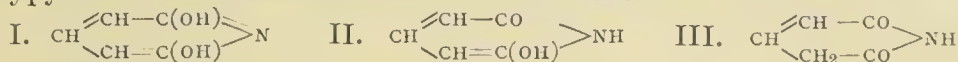
**6. Oxypyridine:** Die Oxypyridine entsprechen den Amidophenolen, indem sie mit Basen und mit Säuren Salze bilden. Sie werden besonders leicht durch Abspaltung der Carboxyle aus den Oxypyridinecarbonsäuren gewonnen, welche letzteren grösstentheils aus den entsprechenden Pyronderivaten (S. 514) mit  $\text{NH}_3$  erhalten wurden. Durch Eisenchlorid werden die Oxypyridine meist roth gefärbt.

Die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Oxypyridine zeigen andererseits in vieler Beziehung das Verhalten von cyclischen Imiden oder Lactamen, wonach sie als Keto- oder Oxoderivate von Hydropyridinen: *Pyridone* aufzufassen wären. Für die  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Monoxypyridine kommen demnach folgende Formeln in Betracht:



Während es unentschieden bleibt, welche von den beiden möglichen Formulierungen den freien Oxykörpern zukommt, leiten sich von beiden

Formen Alkylderivate ab, in denen der Alkylrest das Imid- bez. Hydroxylwasserstoff ersetzt (B. **24**, 3144) (I, 358). Aehnlich sind für die  $\alpha, \alpha_1$ -Dioxypyridine oder Glutaconimide die Formeln:



in Erwägung zu ziehen.

Die gleiche Neigung theils in der Hydroxylform, theils in der Ketoform zu reagiren, haben wir bereits bei einer Reihe von cyclischen Substanzen ähnlicher Atomgruppierung, wie die Pyridone kennen gelernt, so bei den Pyrazolonen (S. 484), den Benzimidazolen (S. 497), dem Indoxyl (S. 466), Isatin (S. 467) und werden sie weiterhin bei den Chinolonen, Ketodihydrochinazolen u. a. m. antreffen (vgl. I, 46).

1. Monoxypyridine:  $\alpha$ -Oxypyridin,  $\alpha$ -Pyridon  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ON}$ , Schmp.  $106^\circ$ , entsteht aus seinen Carbonsäuren: Oxynicotin- und Oxychinolinsäure (S. 530), giebt mit Bromwasser Dibromoxypyridin  $\text{C}_5\text{H}_3\text{Br}_2\text{ON}$ , Schmp.  $206^\circ$ , mit Jodäthyl:  $n$ -Aethyl- $\alpha$ -pyridon  $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{CO} \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{>NC}_2\text{H}_5$ , Sdep.  $247^\circ$ , während das Silbersalz des  $\alpha$ -Oxypyridins mit Jodäthyl;  $\alpha$ -Aethoxypyridin  $\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{>N}$ , Sdep.  $156^\circ$ , liefert;  $\alpha$ -Methoxypyridin erhält man auch aus  $\alpha$ -Pyridon mit Diazomethan (S. 442 u. B. **28**, 1625).

$\alpha_1, \gamma$ -Dimethyl- $\alpha$ -pyridon, *Pseudolutidostyryl*, *Mesitenlactam*, Schmp.  $180^\circ$ , (I, 358) entsteht aus dem Dimethyleumalin oder Mesitenlacton (S. 514) mit  $\text{NH}_3$ , sowie aus seinen Carbonsäuren (I, 358).

$\beta$ -Oxypyridin  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{OH})\text{N}$ , Schmp.  $124^\circ$ , destillirt unzersetzt; es entsteht aus  $\beta$ -Pyridinsulfonsäure durch Schmelzen mit Kali (B. **28**, R. 911) oder aus  $\beta$ -Amidopyridin mit salpetriger Säure, sein Aethylaether  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{N}$  aus  $\beta$ -Brompyridin mit alkoh. Kali.

$\gamma$ -Oxypyridin,  $\gamma$ -Pyridon  $\text{C}_5\text{H}_5\text{ON}(+\text{H}_2\text{O})$ , Schmp.  $148^\circ$ , entsteht aus seinen Carbonsäuren: Oxypicolin- und Ammonchelidonsäure (S. 530), giebt mit Jodmethyl  $n$ -Methyl- $\gamma$ -pyridon  $\text{OC} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{>NCH}_3$ , Schmp.  $89^\circ$ .

$\gamma$ -Methoxypyridin  $(\text{CH}_3\text{O})\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}-\text{CH} \\ \diagdown \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{>N}$ , Sdep.  $190^\circ$ , entsteht aus  $\gamma$ -Chlorpyridin mit Natriummethylat und wird im Gegensatze zu seinem Isomeren mit HJ-Säure in Jodmethyl und  $\gamma$ -Pyridon zerlegt.

$\beta, \beta_1$ -Dimethyl- $\gamma$ -oxypyridin,  $\gamma$ -Lutidon  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2\text{H}_3\text{ON}(+\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O})$ , Schmp.  $225^\circ$ , entsteht aus Lutidondicarbonsäure (S. 530), sowie aus Dehydracetsäure (S. 514) beim Erhitzen mit  $\text{NH}_3$ .

2. Dioxypyridine:  $\alpha, \alpha_1$ -Dioxypyridin, *Glutaconimid*  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$  (vgl. I, 457), Schmp.  $183-184^\circ$ , entsteht aus Oxyglutarsäureimid, Glutaconaminsäure oder Glutacondiamid. Seine Salze (Chlorid +  $\text{H}_2\text{O}$ , Sulfat +  $2\text{H}_2\text{O}$ ) werden schon durch viel Wasser zersetzt. Durch Zinkstaubdestillation giebt es: *Pyridin*, mit  $\text{PCl}_5$ : *Pentachlorpyridin* (vgl. S. 520).

$\beta$ -Methyl- $\alpha, \alpha_1$ -dioxypyridin  $\text{C}_5(\text{CH}_3)\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$ , Schmp.  $191^\circ$ ,  $\beta$ -Aethyl-,  $\beta$ -Benzylidioxypyridin u. s. w. werden aus Methyl-, Aethyl-, Benzylglutaconsäureester mit Ammoniak gewonnen (B. **26**, R. 318, 587). Diese Dioxypyridine entsprechen dem Resorcin in der Benzolreihe. geben daher gleich diesem mit Phltalsäureanhydrid: *Farbstoffe* (vgl. S. 363 und B. **26**, 1559).

Verschiedene isomere Dioxypyridine sind ferner durch Schmelzen der Pyridindisulfosäuren mit Kali (B. **17**, 1832), aus Komenaminsäure oder Dioxypicolinsäure (S. 531) (B. **18**, R. 633) durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung u. a. m. gewonnen worden.



3) **Trioxypyridine:**  $\alpha, \alpha_1, \gamma$ -Trioxypyridin, *Triketopiperidin*  $C_5H_5O_3N$ , zersetzt sich bei  $220-230^\circ$ , entspricht dem Phloroglucin (S. 153); es entsteht aus Glutazin beim Kochen mit Salzsäure und geht beim Erhitzen mit  $NH_3$  wieder in dieses über. Glutazin,  $\beta$ -Imidoglutarimid  $xii: c \begin{smallmatrix} CH_2-CO \\ CH_2-CO \end{smallmatrix} > NH$  (?), Schmp.  $300^\circ$  u. Z., wird aus Acetondicarbonsäure durch Erwärmen mit  $NH_3$  gewonnen (B. 20, 2655). Ein isomeres Trioxypyridin ist die **Pyromekazonsäure**, welche aus Pyromekonsäure (S. 515) mit  $NH_3$  entsteht; sie giebt mit  $Fe_2Cl_6$  eine indigoblaue Färbung.

**7. Pyridylalkohole:** Pyridylalkohole oder *Pyridylalkine* entstehen 1) aus  $\alpha$ -methylirten Pyridinen durch Aldolcondensation mit Aldehyden beim Erhitzen mit Wasser, 2) aus ihren Bromwasserstoffestern, den in der Seitenkette bromirten homologen Pyridinen, 3) aus den entsprechenden Ketonen durch Reduction:

$\alpha$ -Picolylalkin  $C_5H_4N(CH_2CH_2OH)$ , Sdep.  $179^\circ$  (22 mm) und  $\alpha$ -Picolylmethylalkin  $C_5H_4NCH_2CH(OH)CH_3$  entstehen aus  $\alpha$ -Picolin mit Formaldehyd und Acetaldehyd (B. 22, 2583; 23, 2709, 2725).  $\alpha$ -Picolyltrichlormethylalkin  $C_5H_4NCH_2CH(OH)CCl_3$ , Schmp.  $87^\circ$ , aus  $\alpha$ -Picolin und Chloral, giebt mit alkoholischem Kali:  $\alpha$ -Pyridylacrylsäure (S. 531). Isomer mit  $\alpha$ -Picolylmethylalkin ist **Pyridyl- $\alpha$ -aethylalkin**  $C_5H_4NCH(OH)C_2H_5$ , Sdep.  $213^\circ$  bis  $218^\circ$ , das durch Reduction von Pyridyläethylketon mit Natriumamalgam entsteht.  $\alpha$ -Picolyl- $\beta_1$ -methylalkin  $C_5H_3(CH_3)NCH(OH)CH_3$ , Sdep.  $240^\circ$ , wird aus Bromcollidin durch Kochen mit Wasser gewonnen (B. 28, 1759).

**8. Pyridylketone:** Ketone der Pyridinreihe werden durch Destillation der Pyridincarbonsäuren mit fetten oder aromatischen Carbonsäuren erhalten (Engler B. 24, 2525); durch Reduction liefern sie secundäre Alkohole neben Pinakonen.

$\alpha$ -Pyridylmethylketon  $(CH_3CO)C_5H_4N$ , Sdep.  $192^\circ$ , aus picolinsaurem mit essigsäurem Calcium, Oxim, Schmp.  $120^\circ$ , Phenylhydrazon, Schmp.  $155^\circ$ .  $\beta$ -Pyridylmethylketon, Sdep.  $220^\circ$ , aus nicotinsaurem mit essigsäurem Calcium.  $\alpha$ -Picolin- $\beta_1$ -methylketon  $C_5H_3(CH_3)CCOCH_3N$ , Sdep.  $233^\circ$ , entsteht aus dem entsprechenden Alkin (s. o.) durch Oxydation (B. 28, 1764).  $\alpha$ -Pyridyläethylketon  $(C_2H_5CO)C_5H_4N$ , Sdep.  $205^\circ$ , wird durch Reduction mit Na und Amylalkohol in  $\alpha$ -Aethylpiperylalkin  $C_2H_5CH(OH).C_5H_9NH$  übergeführt, welches identisch ist mit dem in den Coniumalkaloïden (S. 557) sich vorfindenden Pseudoconhydrin.  $\beta$ -Phenylpyridylketon  $C_6H_5CO.C_5H_4N$ , Sdep.  $307^\circ$ , (B. 20, 1209).

**9. Pyridincarbonsäuren:** Carbonsäuren der Pyridinbasen entstehen aus den homologen Pyridinen durch Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung, wobei Alkyl- sowohl wie Phenylgruppen in  $COOH$  verwandelt werden; ebenso werden in den condensirten Pyridinderivaten, wie Chinolin, Isochinolin u. s. w. (S. 548), die Benzolringe unter Aufspaltung zu Carboxylresten oxydirt. Daher geben die meisten Alkaloïde, als Abkömmlinge des Pyridins (S. 554), bei energischer Oxydation schliesslich: Pyridincarbonsäuren.

Aus den Pyridinpolycarbonsäuren können die niederen Säuren durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen werden; es werden dabei meist die in  $\alpha$ -Stellung befindlichen  $COOH$  Gruppen zunächst abge-



spalten (vgl. Pyrazolcarbonsäure S. 482); beim Erhitzen mit Kalk werden alle Carboxylgruppen entfernt und es entsteht Pyridin.

Durch Reduction mit Natrium und Alkohol werden die Pyridin-carbonsäuren, ähnlich wie die anderen Pyridinderivate, zu Piperidincarbonsäuren reducirt.

Durch Reduction mit Natriumamalgam in wässerig-alkalischer Lösung sind eine Reihe von Pyridincarbonsäuren in *Lactonsäuren* der Fettreihe übergeführt worden, wobei die Gruppe  $-\text{CH}=\text{N}-\text{CH}=-$  in  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$  übergeht (B. 25, R. 904; 26, R. 8; 27, R. 193 u. a.).

Da die Pyridine Basen sind, zeigen ihre Carbonsäuren den Charakter von Amidosäuren; in den Polycarbonsäuren treten die basischen Eigenschaften zurück.

Die Methoden der Ortsbestimmung in den Monocarbonsäuren sind bereits S. 524 aufgeführt worden. Von den Dicarbonsäuren muss die Chinolinsäure wegen ihrer Entstehung aus Chinolin (S. 520):  $\alpha,\beta$ -Dicarbonsäure, die Cinchomeronsäure, wegen ihrer Entstehung aus Isochinolin (S. 547)  $\beta,\gamma$ -Dicarbonsäure sein.

A. Pyridinmonocarbonsäuren:  $\alpha$ -Pyridincarbonsäure, **Picolin-säure**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}.\text{COOH}$ , Schmp.  $135-136^\circ$ , sublimirbar, entsteht durch Oxydation von  $\alpha$ -Picolin, wird durch Eisenvitriol, wie alle Pyridincarbonsäuren, welche die  $\text{COOH}$ -Gruppe in  $\alpha$ -Stellung enthalten, *gelbroth* gefärbt.

$\beta$ -Pyridincarbonsäure, **Nicotinsäure**, Schmp.  $229^\circ$ , zuerst aus dem Alkaloïd Nicotin (S. 558) erhalten, entsteht auch aus  $\beta$ -Picolin, sowie aus  $\beta$ -Cyanpyridin (S. 526): ihr Jodmethylat bildet ein Betaïn  $\text{C}_5\text{H}_4(\text{COO})\text{NCH}_3$ , welches identisch ist mit dem Alkaloïd Trigonellin (S. 557).

$\gamma$ -Pyridincarbonsäure, **Isonicotinsäure**, Schmp.  $304^\circ$ , aus  $\gamma$ -Methylpyridin oder aus Cinchomeronsäure (s. u.) durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung.

Homologe Pyridinmonocarbonsäuren:  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -pyridincarbonsäure  $\text{C}_5(\text{CH}_3)\text{H}_3\text{N}.\text{COOH}$ , sublimirbar, entsteht aus Uvitoninsäure (S. 530) durch Abspaltung von  $1\text{CO}_2$ .  $\gamma$ -Methylnicotinsäure, Schmp.  $210^\circ$ , aus  $\gamma$ -Methylchinolinsäure  $-\text{CO}_2$ .  $\alpha,\gamma$ -Dimethylnicotinsäure  $\text{C}_5(\text{CH}_3)_2\text{H}_2\text{N}.\text{COOH}$  ( $+ 2\text{H}_2\text{O}$ ), entsteht in Form ihres Esters aus Acetessigester mit 2 Mol. Acetaldehyd und  $\text{NH}_3$  nach Bildungsweise 2) (S. 521).

B. Pyridindicarbonsäuren:  $\alpha,\beta$ -Pyridindicarbonsäure, **Chinolin-säure**  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOH})_2$ , Schmp.  $190^\circ$  u. Z., entsteht aus Chinolin und im Benzolkernen substituirten Chinolinen durch Oxydation mit Chamäleon (B. 19, 293); durch Oxydation des p-Oxychinolins (S. 540) mit Chlorkalk erhält man ein Zwischenproduct: die *Carbopyridylglycerinsäure*  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \end{smallmatrix}$  die leicht in *Acetonicotinsäure*  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N} \begin{smallmatrix} \text{COOH} \\ \diagup \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$  übergeht (vgl. B. 26, 1501 und Spaltung des  $\beta$ -Naphtols und Naphtochinons S. 388, 389).

$\beta,\gamma$ -Pyridincarbonsäure, **Cinchomeronsäure**, Schmp.  $266^\circ$  u. Z., aus Cinchonin und Cinchonidin (S. 565) mit Salpetersäure, aus Isochinolin (S. 548) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  u. a. m.; giebt leicht ein Anhydrid  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{CO})_2\text{O}$ , Schmp.  $67^\circ$ ; durch Reduction mit Natriumamalgam liefert sie *Cinchon-säure*  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ , welche beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  und *Pyrocinchonsäure* oder Dimethylmaleïnsäureanhydrid zerfällt (B. 18, 2968 u. I, 457).

$\alpha,\gamma$ -Pyridindicarbonsäure, **Lutidinsäure**,  $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Schmp.  $235^\circ$  (A. 247, 37).  $\alpha,\beta_1$ -Pyridindicarbonsäure, **Isocinchomeronsäure** krystal-

lisirt mit 1—1½H<sub>2</sub>O, Schmp. 236° (B. 19, 1311).  $\alpha,\alpha_1$ -Pyridindicarbonensäure, *Dipicolinsäure*, Schmp. 225° (A. 247, 33).  $\beta,\beta_1$ -Pyridindicarbonensäure, *Dinicotinsäure*, Schmp. 314° (B. 19, 286).

Homologe Pyridindicarbonensäuren:  $\gamma$ -Methylchinolinsäure C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)H<sub>2</sub>N(COOH)<sub>2</sub>, Schmp. 186° n. Z., aus  $\gamma$ -Methylchinolin durch Oxydation.  $\alpha$ -Methylpyridin- $\alpha_1,\gamma$ -dicarbonensäure, *Uvitoninsäure* C<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)N(COOH)<sub>2</sub>, Schmp. 244°, entsteht durch die Einwirkung von alkohol. NH<sub>3</sub> auf Brenztraubensäure (vgl. I, 365).

$\alpha,\alpha_1,\beta$ -Trimethylpyridin- $\beta,\beta_1$ -dicarbonensäure, *Collidindicarbonensäure* C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N(COOH)<sub>2</sub> entsteht als Ester aus dem synthetischen Dihydrocollidindicarbonensäureester (S. 521) durch Oxydation mit N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung einer Reihe höherer und niedrigerer Pyridincarbonensäuren.

C. Pyridintricarbonensäuren:  $\alpha,\beta,\gamma$ -Pyridintricarbonensäure, *Carbocinchomeronsäure* C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N(COOH)<sub>3</sub> + 1½H<sub>2</sub>O, Schmp. 250°, entsteht aus Chinin, Cinchonin (S. 564), sowie verschiedenen Umwandlungsproducten dieser Alkaloide, ferner aus  $\gamma$ -Methylchinolinsäure u. a. m. durch Oxydation mit MnO<sub>4</sub>K.  $\alpha,\alpha_1,\gamma$ -Pyridintricarbonensäure, Schmp. 145° u. Z., aus sym. Collidin (S. 525) oder Uvitoninsäure (s. o.) (A. 228, 29).  $\alpha_1,\beta,\gamma$ -Pyridintricarbonensäure, *Berberonsäure*, Schmp. 235°, aus dem Alkaloid Berberin (S. 571) mit Salpetersäure (B. 25, R. 582).  $\alpha,\alpha_1,\beta$ -Pyridintricarbonensäure (+ 2H<sub>2</sub>O), Zers. 130° (B. 19, 1309).

D. Pyridintetracarbonensäuren:  $\alpha,\alpha_1,\beta,\gamma$ -Pyridintetracarbonensäure C<sub>5</sub>HN(COOH)<sub>4</sub> (+ 2H<sub>2</sub>O, Schmp. 227°, wird aus Collidincarbonensäuren oder aus *Flavenol* (S. 539), einem Chinolinderivat gewonnen (B. 17, 2927); über  $\alpha,\alpha_1,\beta,\beta_1$ -Säure u. a. s. B. 19, 1309.

E. Pyridinpentacarbonensäure C<sub>5</sub>N(CO<sub>2</sub>H)<sub>5</sub> + 2H<sub>2</sub>O, Zers. 220°, entsteht durch Oxydation von Collidindicarbonensäure.

8. Oxypyridincarbonensäuren: Für die Constitution der Oxypyridincarbonensäuren gelten dieselben Betrachtungen, welche S. 526 über die Oxypyridine oder Pyridone gegeben wurden. Die Oxypyridincarbonensäuren werden besonders leicht aus den entsprechenden Pyroncarbonensäuren (S. 514) mit Ammoniak erhalten; beim Erhitzen spalten sie sich meist glatt in CO<sub>2</sub> und Pyridone.

A. Monooxypyridincarbonensäuren:  $\alpha$ -Oxypyridin- $\beta_1$ -carbonensäure, *Oxynicotinsäure* C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>ON(COOH), Schmp. 303°, entsteht aus Cumalinsäureester (S. 514) mit NH<sub>3</sub>, sowie aus Oxychinolinsäure (s. u.) —CO<sub>2</sub>.  $\gamma$ -Oxypyridin- $\alpha$ -carbonensäure, *Oxypicolinsäure* (+ H<sub>2</sub>O), Schmp. 250°, aus Komansäure (S. 515) mit NH<sub>3</sub>.  $\alpha$ -Oxypyridin- $\alpha_1,\beta_1$ -dicarbonensäure, *Oxychinolinsäure* C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>ON(COOH)<sub>2</sub>, Zers. 254°, wird aus der Chinolinsäure durch Schmelzen mit Kali oder aus ihrem Methyläther, der Methoxychinolinsäure, Schmp. 140°, gewonnen, welche durch Oxydation von Amidocarbostyryläther (S. 541) mit MnO<sub>4</sub>K entsteht.  $\gamma$ -Oxypyridin- $\alpha,\alpha_1$ -dicarbonensäure, *Ammonchelidonsäure*, *Chelidamsäure*, aus Chelidonsäure (S. 515) mit NH<sub>3</sub>.

$\alpha,\gamma$ -Dimethyl- $\alpha_1$ -pyridoncarbonensäure, *Pseudolutidostyrylcarbonensäure* C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ON(COOH) wird durch Erhitzen von salzsaurem  $\beta$ -Amidocrotonsäureester auf 130° erhalten (B. 24, R. 632); ähnlich entsteht beim Erhitzen von  $\beta$ -Anilidocrotonsäureester *n*-Phenylutidoncarbonensäure C<sub>5</sub>H(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)ON(COOH), neben  $\gamma$ -Oxychinaldin (S. 541). *Intidondicarbonensäure* C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>HON



(COOH)<sub>2</sub>, Schmp. 267°, entsteht aus Dimethylpyrondicarbonsäureester (S. 515) mit NH<sub>3</sub>.

B. Dioxypyridincarbonsäuren: **Dioxypticolinsäure** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (COOH) ist die sog. **Komenaminsäure**, welche aus Komensäure (S. 515) durch Erhitzen mit Ammoniak entsteht. **α,α<sub>2</sub>-Dioxyisonicotinsäure**, **Citrazinsäure** wird durch Erwärmen von Citramid  $\text{CONH}_2\text{C}(\text{OH})\begin{smallmatrix} \text{CH}_2\text{CONH}_2 \\ \text{CH}_2\text{CONH}_2 \end{smallmatrix}$  mit conc. Schwefelsäure erhalten.

9. Pyridylsubstituierte Säuren der Fettreihe sind nur in geringer Anzahl bekannt. Wegen ihrer Beziehungen zu Alkaloiden wurden einige Pyridylmilchsäuren untersucht: **α, 2-Pyridylmilchsäure** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N. C(OH)(CH<sub>3</sub>)COOH entsteht neben Trimethylamin durch Spaltung des Alkaloids **Pilocarpin** (S. 557); mit PBr<sub>3</sub> liefert sie **Pyridylbrompropionsäure** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NBr (CH<sub>3</sub>)COOH. Die homologe **Picolin-α-milchsäure** C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)H<sub>3</sub>NC(OH)(CH<sub>3</sub>)COOH wird durch Verseifen aus ihrem Nitrils, dem Cyanhydrins des Picolylmethylketons (S. 528) erhalten (B. 28, 1765). **β,1-Pyridylmilchsäure** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N.CH<sub>2</sub>CH(OH).COOH, Schmp. 125°, erhält man aus ihrem Orthochlorid, dem Trichlormethylpicolylalkin C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCH<sub>2</sub>CH(OH)CCl<sub>3</sub> (S. 528) durch Zersetzung mit Soda, während mit alkoholischem Kali:

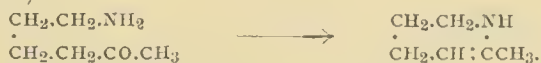
**Pyridyl-α-acrylsäure** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N.CH:CHCOOH entsteht. Letztere Säure liefert mit Brom: **Pyridyldibrompropionsäure**, mit Bromwasserstoff: **Pyridylmonobrompropionsäure** C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N.CHBr.CH<sub>2</sub>.COOH (A. 265, 221). **α,2-Picolinacrylsäure** C<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)H<sub>3</sub>NCH(:CH<sub>2</sub>)COOH, entsteht aus Picolinbrompropionsäure, dem Einwirkungsproduct von PBr<sub>3</sub> auf Picolinmilchsäure.

### Hydropyridinderivate.

Durch Reduction der Pyridine mit Zink und Salzsäure oder besser mit Natrium und siedenden Alkoholen entstehen Hydropyridine, und zwar sogleich die perhydrirten Producte: die Piperidine.

a. Dihydropyridinderivate werden bei den Pyridinsynthesen von Hantzsch aus Acetessigester mit Aldehydammoniaken (S. 521) erhalten. Sie geben sehr leicht 2H-Atome ab unter Bildung von Pyridinen. Weiterhin sind einige Dihydropyridine als stechend riechende, leicht verharzende Flüssigkeiten aus Alkylpyridiniumjodiden durch Behandlung mit Kali gewonnen worden (B. 14, 1497).

b. Tetrahydropyridine, Piperidine: **Tetrahydropicolin** C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>(CH<sub>3</sub>)N, Sdep. 132°, entsteht aus δ-Amidobutylmethylketon durch Ringschluss (B. 25, 2190):



Ferner werden als Tetrahydropyridine eine Reihe von Basen betrachtet, die aus Piperidinen mit Brom und Natronlauge oder Jod und Silberoxyd, oder durch Wasserabspaltung aus Oxypiperidinen erhalten wurden, so die **Coniceine**, die aus Conhydrin (S. 555) mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entstehen.

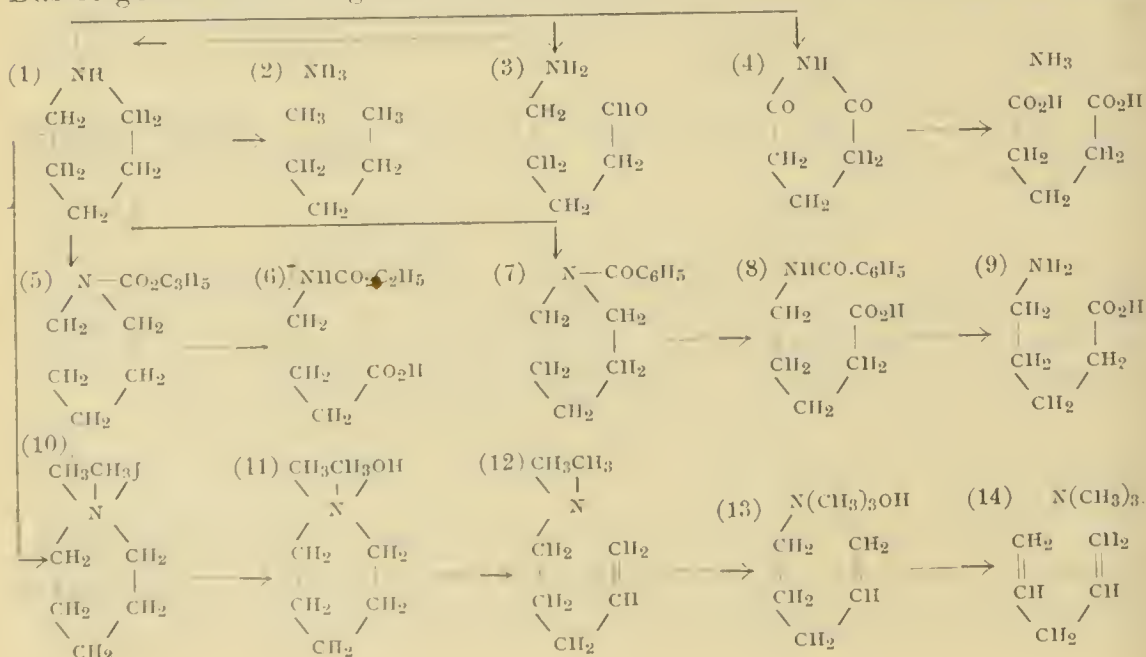
Als Ketoderivate von Di- und Tetrahydropyridinen sind die n-Alkylderivate der Pyridone (S. 526) und Dioxypyridine oder Glutaconimide (S. 527) aufzufassen.

c. Hexahydropyridine, Piperidine: **Hexahydropyridin**, **Piperidin**, **Pentamethylenimid**  $\text{CH}_2\begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{smallmatrix}\text{NH}$ , Sdep. 1106°, bildet eine in Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit von pfeffer-



artigem Geruch. Es findet sich an Piperinsäure (S. 281) gebunden als Piperin (S. 555) im Pfeffer und entsteht aus Piperin durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge. Seine synthetischen Bildungsweisen: 1) durch Erhitzen von Pentamethyldiaminchlorhydrat, 2) durch Erhitzen von  $\varepsilon$ -Chlor- und  $\varepsilon$ -Bromamylamin mit Kalilauge, wurden früher bereits erwähnt, ebenso 3) seine Bildung durch Reduction von Pyridin, in welches es beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf  $300^{\circ}$ , oder besser mit Nitrobenzol auf  $260^{\circ}$ , oder durch Kochen mit Silberoxyd oder Silberacetat in Eisessig (B. 25, 1620) übergeht.

**Aufspaltung des Piperidins.** Der Piperidinring wird durch folgende Reaktionen aufgespalten: 1. Erhitzt man Piperidin (1) mit Jodwasserstoffsäure auf  $300^{\circ}$ , so wird es in Ammoniak und n-Pentan (2) umgewandelt. 2) Oxydirt man Piperidin mit Wasserstoffsuperoxyd, so geht es in  $\delta$ -Amidovalerianaldehyd (3) und n-Glutarimid (4) über. Die Spaltung durch Wasserstoffsuperoxyd zu  $\delta$ -Amidoaldehyden erfolgt ebenso bei homologen Piperidinen. Durch Behandlung mit Aetzkali geben die  $\delta$ -Amidoaldehyde: Piperidine, mit Natriumbisulfit: Piperidinsulfosäuren (B. 28, 1459, 2273). 3) Durch Oxydation von Piperidylurethan (5) mit Salpetersäure entsteht  $\gamma$ -Carbaethoxylamidobuttersäure (6), die mit Aetzkali:  $\gamma$ -Amidobuttersäure oder Piperidinsäure ergibt. 4) Durch Oxydation von Benzoylpiperidin (7) mit Kaliumpermanganat wird  $\delta$ -Benzoylamido-n-valeriansäure (8) erhalten, die mit Aetzkali:  $\delta$ -Amido-n-valeriansäure (9) oder Homopiperidinsäure liefert (B. 17, 2544). 5) Durch Behandlung mit Jodmethyl bildet sich aus Piperidin Dimethylpiperidiniumjodid (10), das mit feuchtem Silberoxyd in Dimethylpiperidiniumhydroxyd (11) übergeht; letzteres spaltet sich bei der Destillation in das sog. Dimethylpiperidin, das  $\Delta_4$ -Pentenyl dimethylamin (12) und Wasser. Führt man das  $\Delta_4$ -Pentenyl dimethylamin in  $\Delta_4$ -Pentenyl trimethylammoniumhydroxyd (13) über und destillirt dieses, so zerfällt es in Piperylen (I, 93) oder [1,4-Pentadien] (14), Trimethylamin und Wasser (A. W. Hofmann, Ladenburg B. 16, 2058). Das folgende Schema giebt eine Uebersicht über diese Spaltungsreactionen:



Als Imidbase vermag das Piperidin eine Nitrosoverbindung, N-Alkyl- und N-Säurederivate zu bilden: Nitrosopiperidin  $C_5H_{10}N.NO$ , Sdep.  $218^0$ , aus Piperidin mit salpetriger Säure. N-Methylpiperidin  $C_5H_{10}N.CH_3$ , Sdep.  $107^0$ . N-Aethylpiperidin, Sdep.  $128^0$ .

Eigenthümlich ist die grosse Reactionsfähigkeit von Piperidin mit Brom- und Jodbenzolen unter Bildung von n-Phenylpiperidin (B. **21**, 1921); diese Fähigkeit ist beim  $\alpha$ -Methylpiperidin bedeutend geschwächt (B. **23**, 1388).

n-Phenylpiperidin  $C_5H_{10}NC_6H_5$ , Sdep.  $250^0$ .

n-Acetylpiiperidin  $C_5H_{10}NCOCH_3$ , Sdep.  $226^0$ . n-Benzoylpiperidin  $C_5H_{10}NCOC_6H_5$ , Schmp.  $48^0$ , condensirt sich mit Benzaldehyd beim Erhitzen zu Dibenzylpyridin (S. 525). Piperidylurethan  $C_5H_{10}NCO_2C_2H_5$ , Sdep.  $211^0$ ; durch Oxydation von Benzoylpiperidin und Piperylurethan wird der Piperidinkern gesprengt, s. S. 532. Das Piperidid der Piperinsäure ist das Alkaloïd Piperin (S. 555).

Die homologen Piperidine entstehen aus den homologen Pyridinen mit Natrium und Alkohol, und werden als Pipecoline  $C_5H_9(CH_3)NH$ , Lupeptide  $C_5H_8(CH_3)_2NH$ , Copellidine  $C_5H_8(CH_3)(C_2H_5)NH$  u. s. f. bezeichnet (vgl. B. **28**, 2270 u. a. O.).

Ebenso werden aus den Pyridincarbonsäuren die Piperidincarbon-säuren gewonnen (B. **25**, 3490).

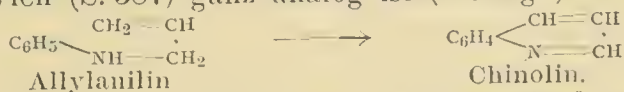
Weitere, als Alkaloïde oder deren Spaltungsproducte wichtige Piperidinderivate, wie: Coniin oder Propylpiperidin, Tropin, Ecgonin, werden später (S. 555) in dem Kapitel: Pflanzenalkaloïde abgehandelt.

## II. Chinolingroupe.

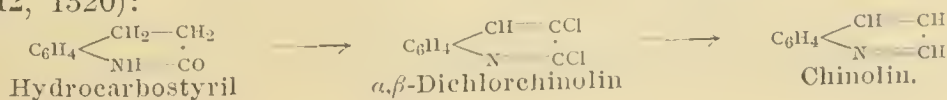
Die Basen der Chinolin- oder Benzopyridingruppe finden sich zugleich mit den Pyridinbasen im Knochenöl und im Steinkohlentheer, werden ferner aus verschiedenen Alkaloïden durch Destillation mit Kali erhalten. Die Stammsubstanz dieser Gruppe wurde so von Gerhardt 1842 aus den Alkaloïden Chinin und Cinchonin zuerst dargestellt.

Seinen synthetischen Bildungsweisen, Umsetzungen und den Isomerieen der Chinolinderivate entsprechend, stellt das Chinolin ein Naphtalin dar, in welchem eine  $\alpha$ -ständige CH Gruppe durch N vertreten ist.

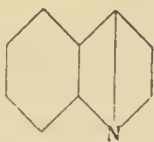
Es wurde dies zuerst wahrscheinlich gemacht durch die synthetische Bildung von Chinolin aus Allylanilin, welche der Bildung des Naphtalins aus Phenylbutylen (S. 387) ganz analog ist (Königs):



Einen Beweis für die Constitution des Chinolins fand man dann durch seine Darstellung aus Hydrocarbostyryl (S. 206); letzteres bildet mit  $PCl_5$  ein Dichlorid, das durch Reduktion mit HJ-Säure Chinolin giebt (Baeyer, B. **12**, 1320):

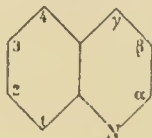


Wegen seiner Bildung aus Acridin (S. 552) ist für das Chinolin, wie für das Pyridin eine „Diagonalformel“:



in Vorschlag gebracht worden; bei den nahen genetischen Beziehungen, welche zwischen Chinolin- und Pyridinderivaten statthaben, wird man indessen für den Pyridinkern des Chinolins dieselben Bindungsverhältnisse annehmen müssen, wie für das Pyridin (vgl. S. 519). Zudem ist durch neuere Untersuchungen über die Bildung von Chinochinolinen (S. 552) aus Chinolinen ein neuer Beweis gegen die Diagonalformel erbracht worden (A. 279, 1).

Isomerieen der Chinolinderivate: Man bezeichuet die H-Atome des Pyridinkerns im Chinolin durch  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , die des Benzolkerns durch 1, 2, 3, 4:



Die Oerter 1, 2, 3 entsprechen in Beziehung auf das N-Atom der Ortho-, Meta- und Para-Stellung im Benzol, der Ort 4 wird Ana-Stellung genannt, es werden dementsprechend für die Benzolkernsubstituenten auch die Bezeichnungen o-, m-, p-, a- gebraucht. Nach anderen Vorschlägen benennt man die Substituenten des Pyridinkerns mit Py-1, -2, 3, die des Benzolkerns mit Bz-1, -2, -3, -4. Es sind je sieben Monoderivate des Chinolins möglich (B. 19, R. 443).

### Synthetische Bildungsweisen der Chinolinderivate:

1) Condensation der o-Amidoderivate solcher Phenylverbindungen, welche ein O-Atom am dritten C-Atom der Seitenkette enthalten (vgl. Indole S. 463).

Z. B. entsteht aus o-Amidozimmtaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CHO} \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  Chinolin, aus o-Amidozimmtsäuremethylketon:  $\alpha$ -Methylchinolin, aus o-Amidozimmtsäure:  $\alpha$ -Oxychinolin (Carbostyryl) u. a. m.

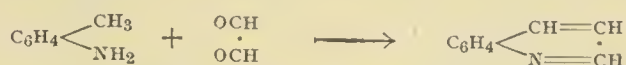
2) Auf der intermediären Bildung solcher o-Amidoverbindungen beruht wahrscheinlich auch die Condensation von o-Amidobenzaldehyd oder o-Amidobenzophenon mit Substanzen, welche die Atomgruppe  $-\text{CH}_2\text{CO}-$  enthalten, wie Aldehyde, Ketone, Acetessigester, Malonsäureester, durch Natronlauge zu Chinolinen (Friedländer, B. 16, 1833; 25, 1752):



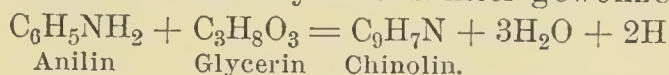
Ganz ähnlich entstehen aus Anthranilsäure (S. 203) mit Aldehyden, Ketonen u. s. w.  $\gamma$ -Oxychinoline (Ch. Zt. 17, Rep. 258; vgl. B. 28, 2809).



Ein Analogon ist auch die Synthese des Chinolins aus o-Toluidin und Glyoxal (B. 27, 628; 28, R. 743):



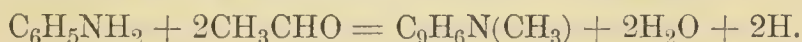
3) Chinolin und im Benzolkern substituierte Chinoline werden nach der glatten und sehr allgemeinen Synthese von Skraup durch Erhitzen von Anilinen mit Glycerin und  $\text{SO}_4\text{H}_2$  auf  $140^\circ$  unter Zusatz von Nitrobenzol als Oxydationsmittel gewonnen:



Es entsteht hierbei wahrscheinlich aus dem Glycerin: Acrolein, das mit Anilin Acroleinanilin bildet; durch Abspaltung zweier H-Atome wird letzteres zu Chinolin oxydirt. Wie Anilin verhalten sich die Halogen-, Nitro-, Oxyaniline, Toluidine u. s. w., Diamidobenzole bilden Phenanthroline (S. 545), Naphtylamine Naphtochinoline (S. 545). Statt des Gemenges von aromatischem Amin mit Nitrobenzol, kann man auch den entsprechenden Nitrokörper allein anwenden, der dann durch den bei der Reaction auftretenden Wasserstoff z. Th. reducirt wird. Die erste Synthese dieser Art war die Darstellung des Alizarinblau (S. 546) aus Nitroalizarin (S. 424), Glycerin und Schwefelsäure (A. 201, 333).

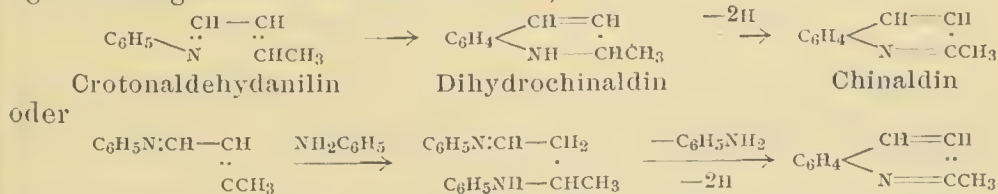
Als eine weitere Verallgemeinerung dieser Synthesen kann man die folgenden betrachten:

4a) Sowohl im Benzol- wie im Pyridinkern substituierte Chinoline werden erhalten durch Condensation von Anilinen mit Aldehyden unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure (*Chinaldinsynthesen* von Döbner und v. Miller); aus Anilin und Acetaldehyd entsteht so  $\alpha$ -Methylchinolin oder Chinaldin:



Gleich dem Acetaldehyd reagiren alle Aldehyde von der Formel  $\text{CHO} \cdot \text{CH}_2\text{R}$ , indem zunächst je 2 Moleküle derselben sich zu ungesättigten Aldehyden  $\text{CHO} \cdot \text{CR} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2\text{R}$  condensiren, welche dann auf Aniline einwirkend Chinolinbasen mit einer  $\text{CH}_2\text{R}$  Gruppe in  $\alpha$ -Stellung bilden.

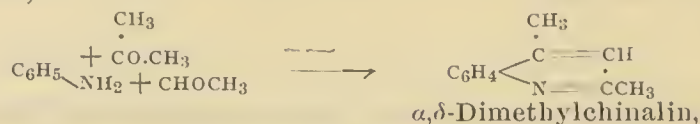
Da hierbei als Zwischenprodukte Schiff'sche Basen auftreten, nimmt man folgenden Reaktionsverlauf an (B. 24, 1720; 25, 2072, 2864; vgl. Bildungsweise der Indole S. 463):



Der freiwerdende Wasserstoff bewirkt zuweilen eine theilweise Reduktion des Reaktionsproduktes zu Tetrahydrochinolinderivaten (S. 543).

b) Statt 2 Molekülen desselben Aldehyds kann man auch ein Gemisch zweier Aldehyde oder eines Aldehydes mit einem Keton anwenden; in

letzterem Falle entstehen dann  $\alpha,\gamma$ -Di- oder  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trialkylchinoline (C. Beyer **20**, 1908) z. B.



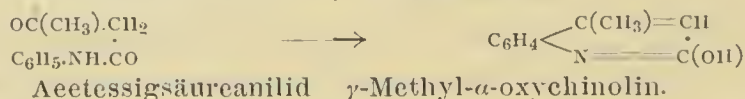
c) Ebenso giebt ein Gemisch von Aldehyden mit Brenztraubensäure bei der Condensation mit Anilinen  $\alpha$ -Alkyleinchoninsäuren ( $\alpha$ -Alkylchinolin- $\gamma$ -carbonsäuren) (A. **281**, 1):



eine Reaktion, welche besonders bei Anwendung von Naphtylamin statt Anilin so glatt verläuft, dass man sie zum *Nachweis von Aldehyden in Gemengen* anwenden kann. Auch aus Brenztraubensäure allein entsteht beim Erhitzen mit Anilin neben Phenyllutidon:  $\alpha$ -Methyleinchoninsäure (Aniluvitoninsäure), indem aus 1 Mol. Brenztraubensäure zunächst Aldehyd gebildet wird.

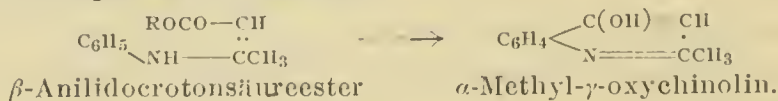
5) Oxychinolinderivate entstehen durch Ringschluss aus Anilinderivaten von  $\beta$ -Ketonsäuren und  $\beta$ -Dicarbonsäuren:

a) Acetessigsäureanilid (aus Acetessigester und Anilin bei 110°) wird durch conc. Säuren zu  $\gamma$ -Methylcarbostyryl oder  $\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -oxychinolin condensirt (Knorr, A. **236**, 112):

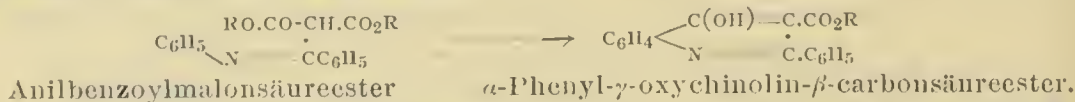


Aehnlich giebt Methylacetessigsäureanilid  $\beta,\gamma$ -Dimethylcarbostyryl, Acetessigsäuremethylanilid das n-Methylderivat des  $\gamma$ -Methylpseudo-carbostyryls (S. 541).

b)  $\beta$ -Anilidocrotonsäureester (aus Acetessigester und Anilin bei gew. Temperatur) dagegen liefert das  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -methylchinolin (Conrad und Limpach, B. **24**, 2990):



Aehnlich reagiren Benzoylessigester, Acetondicarbonsäureester u. a. Aus Benzanilidimidchlorid (S. 191) und Na-Malonsäureester entsteht Anilbenzoylmalonsäureester, welcher sich zu  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -oxychinolin- $\beta$ -carbonsäureester condensirt (B. **19**, 1541):



Aus Malonanilidsäure entsteht mit  $\text{PCl}_5$ :  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trichlorchinolin (B. **18**, 2975, **20**, 1235), ähnlich reagiren Alkylmalonsäuren.

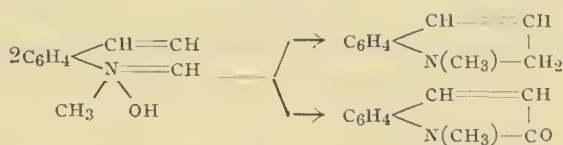
6) Die der Verwandlung von Pyrrolen in Pyridine analoge Ueherführung von *Indolen* und Alkylindolen durch Einwirkung von Jodalkyl in trialkylirte *Dihydrochinoline* wurde bereits S. 464 besprochen. Beim Erhitzen von Methylketol mit Natriumalkoholat und  $\text{CCl}_3\text{H}$  oder  $\text{CBr}_3\text{H}$  entstehen  $\beta$ -Brom- und Chlorchinaldin (B. **21**, 1940).

Verhalten: Die Chinolinbasen sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten von durchdringendem Geruch. Gleich den Pyridinen sind sie tertiäre Basen, geben daher wie jene

1) *Salze* und *Doppelsalze* (vgl. Quecksilbersalze, B. 28, R. 617); die Pt-Doppelsalze bleiben beim Kochen unverändert (vgl. S. 522);

2) mit Jodalkylen Ammonium- (*Chinolinium*-)verbindungen; die Additionsfähigkeit für Jodalkyle ist jedoch durch die Natur der Substituenten in den Chinolinen beschränkt (B. 24, 1984).

Die aus den Alkylchinoliniumjodiden gewonnenen Hydroxyde sind gleich den Pyridiniumhydroxyden unbeständig. Durch Natronlauge werden sie in der Weise verändert, dass sich neben einander Dihydrochinoline und  $\alpha$ -Oxodihydrochinoline ( $\alpha$ -Chinolone) bilden (A. 282, 363):



Behandelt man Gemische von Alkylchinoliniumjodiden und homologen Alkylchinoliniumjodiden mit Kali, so entstehen prachtvolle, aber wenig beständige, blaue Farbstoffe, *Cyanine*, deren Constitution noch nicht näher erforscht ist (B. 18, R. 171).

Mit Alkoholen geben die Chinoliniumhydroxyde leicht unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Austritt *Alkoholate* ( $-\text{N} \begin{array}{c} \parallel \\ \text{OR} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ).

3) Aehnlich dem Pyridin wird das Chinolin durch Salpetersäure oder Chromsäure wenig angegriffen; durch Kaliumpermanganat dagegen wird der Benzolkern zerstört unter Bildung von  $\alpha, \beta$ -Pyridindicarbonsäure oder Chinolinsäure (S. 529). Die homologen Chinoline, sowohl die im Pyridinkern, als auch die im Benzolkern alkylirten, werden durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung zu den entsprechenden *Chinolincarbonsäuren* oxydirt; durch  $\text{MnO}_4\text{K}$  dagegen wird auch in ihnen meist der Benzolkern unter Bildung von *Pyridinpolycarbonsäuren* zerstört (B. 23, 2252).

Aus  $\alpha$ -Alkylchinolinen werden jedoch durch  $\text{MnO}_4\text{K}$  unter Zerstörung des Pyridinkerns Säurederivate der o-Amidobenzoësäure gebildet;  $\alpha$ -Phenylchinolin giebt so *Benzoylanthranilsäure* (B. 19, 1196). Aehnlich wird auch durch Oxydation der Chinoliniumverbindungen der Pyridinkern gespalten.

4) Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure nimmt der Pyridinkern der Chinoline 4H-Atome auf unter Bildung von Tetrahydrochinolinen; durch energische Reduktion entsteht schliesslich Dekahydrochinolin.

Die Zahl der bekannt gewordenen Chinolinderivate ist eine sehr grosse; zum Theil sind sie als Antiseptica, Antipyretica, Farbstoffe u. s. w. von technischer Bedeutung. Es sind im Folgenden nur die wichtigeren Substanzen dieser Gruppe aufgeführt.



**Chinolin**  $C_9H_7N$ , Sdep.  $239^0$ , spec. Gew. 1,095 ( $20^0$ ), ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch, welche stark antiseptisch wirkt. Es findet sich im Knochenöl und Steinkohlentheer, entsteht aus verschiedenen Alkaloiden, und wird auf synthetischem Wege dargestellt nach der Methode von Skraup durch mehrstündiges Kochen eines Gemenges von Glycerin (120 g), Anilin (38 g), Schwefelsäure (100 g) und Nitrobenzol (24 g) (B. 14, 1002; 27, 574). Mit 1 Aeq. der Säuren bildet es krystallinische Salze, von denen das Bichromat  $(C_9H_7N)_2H_2Cr_2O_7$ , Schmp.  $165^0$ , schwer löslich ist. Mannonsaures Chinolin geht beim Erhitzen zum Theil in gluconsaures über (I, 542). Jodmethylat  $C_9H_7N \cdot JCH_3$ , Schmp.  $72^0$ , giebt mit Natronlauge n-Methyldihydrochinolin und n-Methyl- $\alpha$ -chinolon. Chinolinbetain  $C_9H_7N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot O$ , Schmp.  $171^0$ ; sein HCl-Salz entsteht aus Chinolin und Chloressigsäure. Durch Reduction des Chinolins entstehen Di-, Tetra- Hexa- und Dekahydrochinolin (S. 543, 544).

**Homologe Chinoline:** Von den Methylchinolinen sind alle 7 Isomeren bekannt. Die 4 im Benzolkern methylylirten Chinoline, auch Toluchinoline oder Methylbenzchinoline genannt, entstehen nach der Reaktion von Skraup aus den 3 Toluidinen: o-Methylchinolin, Sdep.  $248^0$ , p-Sdep.  $257^0$ , m-Sdep.  $248^0$ , a-Sdep.  $250^0$ .

$\alpha$ -Methylchinolin, **Chinaldin**  $C_9H_6N(CH_3)$ , Sdep.  $247^0$ , findet sich im Steinkohlentheerchinolin (bis 25 pct.) (B. 16, 1082); es entsteht nach den verschiedenen S. 534, 535, angeführten synthetischen Methoden; ferner durch Reduktion von  $\gamma$ -Oxychinaldin (S. 541) und durch Schmelzen von Aethylacetanilid  $C_6H_5N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$  mit Chlorzink (B. 23, 1903). Dargestellt wird es nach der Methode von Döbner-Miller durch mehrstündiges Kochen von Anilin mit Paraldehyd und roher Salzsäure (B. 16, 2465).

Durch Chromsäure wird es zu  $\alpha$ -Chinolinecarbonsäure oxydirt (vgl. S. 537).

Die  $CH_3$ -Gruppe des Chinaldins ist sehr reaktionsfähig. Mit Aldehyden der Fett- und Benzolklasse bildet es leicht Condensationsprodukte (B. 20, 2041), so mit Formaldehyd  $\alpha$ -Oxäthylchinolin, aus dem durch  $H_2O$ -Abgabe  $\alpha$ -Vinylchinolin  $C_9H_6(C_2H_3)N$  entsteht (B. 27, 2689). Mit Chloral entsteht die Verbindung  $C_9H_6N \cdot CH:CH \cdot CCl_3$ , Schmp.  $144^0$ , welche durch Kochen mit  $CO_3K_2$ :  $\alpha$ -Chinolinacrylsäure  $C_9H_6N \cdot CH:CH \cdot COOH$  giebt; letztere bildet durch Oxydation  $\alpha$ -Chinolinaldehyd  $C_9H_6N \cdot CHO$ . Durch HBr-Säure oder Soda wird die Chinolinacrylsäure in  $\alpha$ -Chinolinmilchsäure umgewandelt (B. 21, R. 635; ähnliche Verbindungen B. 22, 271). Mit Phtalsäureanhydrid bildet Chinaldin einen gelben Farbstoff, Chinophthalon  $C_6H_4(C_2O_2):CH \cdot NC_9H_6$  (vgl. S. 234), Schmp.  $235^0$ . Das Na-Salz seiner Sulfosäure bildet das Chinolingelb des Handels, das Seide und Wolle schön gelb färbt.

$\beta$ -Methylchinolin  $C_9H_6(CH_3)N$ , Schmp.  $10-14^0$ , Sdep.  $250^0$  (B. 20, 1916);  $\gamma$ -Methylchinolin, **Lepidin**, Sdep.  $257^0$ , findet sich neben Chinolin und Chinaldin im Steinkohlentheer und wird aus Cinchonin durch Destillation mit Kali und nach den synthetischen Methoden gewonnen; beide Methyl-

chinoline geben mit Chromsäure die entsprechenden Chinolinmonocarbonsäuren, mit Chamäleon: Pyridintricarbonsäuren.

$\alpha,\beta$ -Dimethylchinolin  $C_9H_5(CH_3)_2N$ , Sdep.  $261^0$  (B. **22**, 267);  $\alpha,\gamma$ -Dimethylchinolin, Sdep.  $266^0$ , wird aus Acetylaceton mit Anilin, sowie aus dem Dihydrotrimethylchinolin gewonnen, welches aus Indol mit Jodmethyl entsteht (S. 542).

$\beta,\gamma$ -Dimethylchinolin, Schmp.  $65^0$ , Sdep.  $290^0$ , aus  $\beta,\gamma$ -Dimethylcarbostyryl.

Ueber o- und p-Toluchinaldin  $CH_3C_6H_3[C_3H_2(CH_3)N]$  vgl. B. **23**, 3483.

$\alpha$ -Aethylchinolin  $C_9H_6(C_2H_5)N$ , Sdep.  $255-260^0$  und  $\beta$ -Aethylchinolin, Sdep.  $265^0$ , entstehen auch aus Aethylchinoliniumjodid durch Erhitzen auf  $250^0$  (analog der Bildung von Alkylpyridinen S. 523)  $\gamma$ -Aethylchinolin, Sdep.  $270-275^0$ .

Ueber Trimethylchinoline s. B. **21**, R. 138.

$\alpha$ -Phenylchinolin  $C_9H_6(C_6H_5)N$ , Schmp.  $84^0$ , Sdep. über  $300^0$ , aus Anilin und Zimmtaldehyd beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $200^0$ , wird durch Chamäleon zu Benzoylanthranilsäure oxydirt.

$\beta$ -Phenylchinolin Oel, in der Kälte erstarrend (B- **16**, 1836).  $\gamma$ -Phenylchinolin, Schmp.  $61^0$ , aus seiner  $\alpha$ -Carbonsäure erhalten, steht in naher Beziehung zu den Chinaalkaloiden (S. 563) (B. **20**, 622). Ueber  $\gamma$ -Chinolinphenoie s. B. **27**, 907 (S. 567).  $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -methylchinolin,  $\gamma$ -Phenylchinaldin  $C_9H_5(C_6H_5)(CH_3)N$ , Schmp.  $99^0$ , entsteht auch durch Condensation von Benzoylaceton mit Anilin (B. **20**, 1771), giebt durch Oxydation seines *Phtalons*  $C_9H_5(C_6H_5)NCH:(C_2O_2)C_6H_4$  mit Chromsäure  $\gamma$ -Phenylchinolin- $\alpha$ -carbonsäure, welche unter  $CO_2$ -Abgabe  $\gamma$ -Phenylchinolin bildet.  $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -methylchinolin, Schmp.  $65^0$ , (B. **19**, 1036), wird auch aus Flavenol (s. u.) durch Destillation mit Zinkstaub erhalten; sein p-Amidoderivat, das sog. Flavanilin,  $\alpha$ -Amidophenyl- $\gamma$ -methylchinolin  $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4NH_2)N$  (B. **19**, 1038), dessen eisäurige gelb gefärbte Salze früher als Farbstoffe Anwendung fanden (B. **15**, 1500), entsteht durch Condensation von o-Amidoacetophenon mit p-Amidoacetophenon. Durch salpetrige Säure bildet das Flavanilin Flavenol  $\alpha$ -p-Phenol- $\gamma$ -methylchinolin  $C_9H_5(CH_3)(C_6H_4OH)N$ .

Verschiedene isomere Dichinolyle  $(C_9H_6N)_2$  sind durch Kochen von Chinolin mit Natrium, ferner durch Leiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren und schliesslich aus Benzidin u. a. nach der Skraup'schen Chinolinsynthese erhalten worden (M. **8**, 121; B. **17**, 1965: **20**, 634 u. a.)

Trichinylmethan  $CH(C_9H_6N)_3$ , Schmp.  $202^0$  entsteht aus Pararosanilin (S. 353) nach der Reaction von Skraup (B. **24**, 1606, 2267).

**Halogen-, Sulfo-, Nitroderivate der Chinoline.** Halogen-, Nitro- oder Sulfoderivate des Chinolins, welche die Substituenten im Benzolkern haben, werden nach den allgemeinen, beim Benzol und Naphtalin besprochenen Methoden der Einführung solcher Gruppen gewonnen; oder aber man unterwirft die entsprechenden substituirten Benzolderivate den S. 535 angeführten Chinolinsynthesen. Schwieriger ist es Halogen-, Nitro- oder Sulfogruppen in den Pyridinkern des Chinolins einzuführen. Py-Chlorderivate des Chinolins werden vorzugsweise durch Einwirkung von  $PCl_5$  auf Py-Oxychinoline gewonnen. Bemerkenswerth ist die leichte Beweglichkeit der in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung befindlichen Halogenatome im Chinolin, welche leicht durch OH, NHR und dergl. ersetzt werden können.

$\alpha$ -Chlorchinolin  $C_9H_6ClN$ , Schmp.  $38^0$ , Sdep.  $267^0$ , aus Carbostyryl und  $PCl_5$  (B. **15**, 333).  $\alpha$ -Bromchinolin, Schmp.  $49^0$  (J. pr. Ch. [2] **41**, 41).  $\beta$ -Brom-



**chinolin**, Schmp.  $130^{\circ}$ , Sdep.  $276^{\circ}$ , durch Erhitzen von Chinolinchlorhydrat mit Brom (B. **27**, R. 732; **25**, R. 422).  $\gamma$ -**Chlorchinolin**, Schmp.  $34^{\circ}$ , aus Kynurin (S. 541), sowie aus  $\gamma$ -Amidochinolin (B. **27**, R. 748).  $\gamma$ -**Bromchinolin** aus Kynurin mit  $\text{PBr}_5$  (B. **27**, R. 732).  $\alpha$ -**Jodchinolinjodmethylat**  $\text{C}_9\text{H}_6\text{JN} \cdot \text{JCH}_3$ , Schmp.  $212^{\circ}$ , entsteht aus  $\alpha$ -Chlorchinolin mit Jodmethyl (A. **282**, 376).  $\alpha$ -**Methyl- $\beta$ -chlorchinolin**, Schmp.  $72^{\circ}$ , aus Methylketol,  $\text{CCl}_3\text{H}$  und Natriumalkoholat (B. **21**, 1942).  $\alpha,\beta$ -**Dichlorchinolin**, Schmp.  $105^{\circ}$ , aus Hydrocarbostryl mit  $\text{PCl}_5$ .  $\alpha,\beta,\gamma$ -**Trichlorchinolin**  $\text{C}_9\text{H}_4\text{Cl}_3\text{N}$ , Schmp.  $107^{\circ}$ , aus Malonanilsäure mit  $\text{PCl}_5$  (B. **17**, 737) (S. 536).

**Amidochinoline**: Im Benzolkern amidirte Chinoline entstehen durch Reduction der betreffenden Nitrochinoline; Py- $\alpha$ - und  $\gamma$ -Amidochinolinderivate durch Erhitzen von  $\alpha$ -, oder  $\gamma$ -Chlor- (Brom-) chinolinen mit Aminen.

$\alpha$ -**Amidochinolin**  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{N}$ , Schmp.  $114^{\circ}$ , wird erhalten durch reduciende Spaltung von  $\alpha$ -Phenylhydrazidochinolin  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5)\text{N}$ , dem Einwirkungsprodukte von Phenylhydrazin auf  $\alpha$ -Chlorchinolin; durch Oxydation liefert das Phenylhydrazidochinolin;  $\alpha$ -Phenylazochinolin  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5)\text{N}$  (B. **24**, 2819).  $\alpha$ -Amidochinolinjodmethylat  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NH}_2)\text{N} \cdot \text{JCH}_3$ , Schmp.  $247^{\circ}$ , entsteht direkt aus  $\text{NH}_3$  und  $\alpha$ -Jodchinolinjodmethylat (A. **282**, 380).  $\alpha$ -**Phenylamidochinolin**  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{N}$ , Schmp.  $98^{\circ}$ , aus  $\alpha$ -Chlorchinolin und Anilin bei  $200^{\circ}$  (B. **18**, 1532).  $\gamma$ -**Amidochinolin**, Schmp.  $142$ — $144^{\circ}$  entsteht aus Cinchoninsäureamid mit Brom und Kalilauge (vgl. Amidopyridine S. 526).  $\gamma$ -**Amidochinaldin**  $\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{N}$ , Schmp.  $270^{\circ}$ , (B. **21**, 1980).

**Oxychinoline**: Die Oxychinoline zeigen den Charakter von Basen und Phenolen. Im Benzolkern hydroxylierte Chinoline, auch Chinophenole oder Oxybenzchinoline genannt, entstehen nach den synthetischen Methoden von Skraup und Dübner-Miller aus Amidophenolen, oder durch Schmelzen der Chinolinsulfosäuren mit Kali; in die entstehenden Oxychinoline kann man dann durch Kalischmelze weitere Hydroxylgruppen einführen (B. **28**, R. 912). 1-**Oxychinolin**  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}):(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})$ , Schmp.  $75^{\circ}$ , Sdep.  $266^{\circ}$  aus 1-Chinolinsulfosäure (B. **16**, 712); von ihm ausgehend gewinnt man 1-Aethoxy-4-acetamidochinolin, Analgen  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)(\text{NH} \cdot \text{COCH}_3):(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})$ , Schmp.  $155^{\circ}$ , welches als schmerzstillendes Mittel empfohlen wird. p-**Oxychinolin**, Schmp.  $194^{\circ}$ , entsteht auch das Xanthochinsäure (S. 542) durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung.

Die im Pyridinkern hydroxylierten Chinoline sind schwächere Basen und Phenole als die Oxybenzchinoline. Aehnlich wie bei den Oxypyridinen (oder Pyridonen S. 525) bleibt es unentschieden, ob den Oxychinolinen der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Stellung, die Hydroxyl- oder Ketoform zukommt; dagegen existiren Aether beider Formen, z. B. des Carbostryls und Pseudocarbostryls:

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{COR} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{COR} \end{array} \quad \text{und} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NR} \quad \text{CO} \end{array}$$

$\alpha$ -**Oxychinolin**, **Carbostryl**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON} (+\text{H}_2\text{O})$ , Schmp.  $199^{\circ}$ , das Lactim oder Lactam der o-Amidozimmtsäure (S. 206), wird aus o-Nitrozimmtsäure durch Reduction gewonnen (B. **14**, 1916). Es entsteht ferner aus  $\alpha$ -Chlorchinolin beim Erhitzen mit Wasser oder aus Chinolin beim Erwärmen mit Chlorkalklösung (B. **21**, 619). Seine Salze mit Alkalien und Säuren werden schon durch Wasser zersetzt. Durch Chamäleon wird es zu Oxalylanthranilsäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  oxydirt, durch Na und Alkohol zu Tetrahydrochinolin reducirt.



Carbostyrylmethyläther, Sdep. 247<sup>0</sup>, Aethyläther, Sdep. 256<sup>0</sup> oder  $\alpha$ -Methoxy- und Aethoxychinolin sind Öle, die durch Einwirkung von Jodalkyl auf das Na- oder Ag-Salz des Carbostyryls, aus  $\alpha$ -Chlorchinolin mit Na-alkoholaten und auch aus den o-Amidozimmtsäureestern mit alkoh.  $\text{ZnCl}_2$  entstehen. Pseudocarbostyryl-methyläther, Schmp. 71<sup>0</sup>, Aethyläther, Schmp. 54<sup>0</sup>, entstehen aus Jodalkyl mit freiem Carbostyryl, ferner aus Methyl- und Aethylchinoliniumjodid durch Natronlauge (vgl. S. 537).

1-Nitrocarbostyryl  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{ON}$ , Schmp. 168<sup>0</sup>, entsteht aus Nitro-cumarin (S. 277) mit alkoh.  $\text{NH}_3$ . 3-Oxycarbostyryl, Schmp. über 300<sup>0</sup>, durch Condensation der durch elektrolytische Reduction der o-Nitrozimmtsäure gewonnen. 6-Amido-m-cumarsäure (S. 278).

$\gamma$ -Methyl- $\alpha$ -oxychinolin,  $\gamma$ -Methylcarbostyryl oder Lepidon  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{ON}$ , Schmp. 223<sup>0</sup>, Sdep. 270<sup>0</sup> (17 mm), aus Acetessigesteranilid (S. 536), sein Lactinäther  $\alpha$ -Methoxy- $\gamma$ -methylchinolin, Sdep. 276<sup>0</sup>, entsteht aus  $\alpha$ -Chlorlepidin mit  $\text{NaOCH}_3$ ; der Lactamäther: n-Methyllepidon, Schmp. 131<sup>0</sup>, aus Acetessigester und Methylanilin (S. 536).

$\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -methylchinolin,  $\gamma$ -Oxychinaldin  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{ON} (+ 2\text{H}_2\text{O})$ , Schmp. 231<sup>0</sup>, aus  $\beta$ -Anilidocrotonsäureester (S. 536) giebt ebenfalls 2 isomere Aether: das  $\gamma$ -Methoxychinaldin, Sdep. 298<sup>0</sup>, und das n-Methylchinaldon, Schmp. 175<sup>0</sup>, (B. 22, 78).

$\gamma$ -Oxychinolin, Kynrin  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ON} (+ 3\text{H}_2\text{O})$ , Schmp. 201<sup>0</sup>, entsteht durch Erhitzen von Kynurensäure oder Oxychinolincarbonsäure, ferner durch Oxydation von Cinchonin oder Cinchoninsäure (B. 22, R. 758), giebt mit  $\text{PCl}_5$   $\gamma$ -Chlorchinolin (B. 27, R. 748), (S. 540).

$\alpha,\gamma$ -Dioxychinolin  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , sublimirend, entsteht aus  $\gamma$ -Bromcarbostyryl mit Kali, und aus  $\alpha$ -Amidophenylpropionsäure durch Erwärmen mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (B. 15, 2151), (S. 281). Durch Reduction seines  $\beta$ -Nitrosoderivates entsteht  $\alpha,\beta,\gamma$ -Trioxychinolin  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ , welches durch Eisenchlorid zu Chinisatinsäure (S. 257) und Chinisatin oder Triketotetrahydrochinolin oxydirt wird (B. 17, 985).

**Chinolinaldehyde und Chinolinketone:**  $\alpha$ -Chinolinaldehyd  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CHO})\text{N}$ , Schmp. 71<sup>0</sup>, entsteht aus  $\alpha$ -Chinolinacrylsäure (S. 538) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

Py-Chinolinketone entstehen nach der synthetischen Bildungsweise 2) S. 534 aus o-Amidobenzaldehyd mit  $\beta$ -Diketonen:  $\beta$ -Acetylchinaldin  $\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)\text{N}$ , Schmp. 57,5<sup>0</sup> (B. 25, 1756).  $\beta$ -Acetylcarbostyryl  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{COCH}_3)\text{ON}$ , Schmp. 232<sup>0</sup>, aus o-Amidobenzaldehyd und Acetessigester, (B. 16, 1838).

**Chinolincarbonsäuren:** Die Chinolincarbonsäuren zeigen den Charakter von Amidosäuren; im Benzolkern substituirte Carbonsäuren werden nach den synthetischen Methoden aus den Amidobenzoësäuren (vgl. B. 28, 2809), ferner durch Oxydation von Bz-Alkylchinolinen mit Chromsäure erhalten. Ebenso entstehen die Py-Chinolincarbonsäuren aus den Py-Alkylchinolinen mit Chromsäuremischung, dabei werden am leichtesten Alkylgruppen in  $\gamma$ -Stellung oxydirt, schwerer in  $\beta$ - und am schwierigsten in  $\alpha$ -Stellung befindliche Alkylreste (B. 23, 2254) (vgl. (S. 537). Beim Erhitzen werden die Carboxylgruppen unter Bildung der betr. Chinoline abgespalten; Säuren, welche Carboxyl in der  $\alpha$ -Stellung haben, werden durch Eisenvitriol roth-gelb gefärbt.

o-Chinolincarbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}(\text{COOH})$ , Schmp. 187<sup>0</sup>, m-Säure, Schmp. 248<sup>0</sup>, p-Säure, Schmp. 291<sup>0</sup>, a-Säure, Schmp. 360<sup>0</sup>, (A. 237, 325; B. 19, R. 443, 548).

**Chinaldinsäure**,  $\alpha$ -Chinolinecarbonsäure ( $+ 2\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp.  $156^\circ$  u. Z. aus Chinaldin.  $\beta$ -Chinolinecarbonsäure, Schmp.  $171^\circ$ , entsteht auch aus Acridinsäure (s. u.)

**Cinchoninsäure**,  $\gamma$ -Chinolinecarbonsäure krystallisiert mit 1 oder 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , Schmp.  $254^\circ$ , ist zuerst durch Oxydation von Cinchonin mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  oder  $\text{NO}_3\text{H}$  erhalten worden; giebt leicht Chinolin: durch Chamäleon wird sie zu  $\alpha,\beta,\gamma$ -Pyridintricarbonsäure oxydiert,

$\alpha$ -Alkylcinchoninsäuren entstehen durch Condensation von Aldehyden mit Brenztraubensäure und Anilinen (B. 22, R. 23, A. 281, 1), (S. 536).

$\alpha$ -Methyleinchoninsäure, Aniluvitoninsäure  $\text{C}_9\text{H}_5(\text{CH}_3)(\text{COOH})\text{N}$  ( $+ \text{H}_2\text{O}$ ), Schmp.  $240^\circ$  u. Z., entsteht aus Brenztraubensäure und Anilin (B. 20, 1769), (vgl. S. 70).

$\alpha$ -Methylchinolin- $\beta$ -carbonsäure, Schmp.  $234^\circ$  u. Z. entsteht aus o-Amidobenzaldehyd mit Acetessigester (vgl. S. 534).

**Acridinsäure**,  $\alpha,\beta$ -Chinolindicarbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_5\text{N}(\text{COOH})_2$  krystallisiert mit 1 oder  $2\text{H}_2\text{O}$ , Zsp.  $120$ — $130^\circ$ , entsteht durch Oxydation von Acridin (S. 552) mit Chamäleon ähnlich wie aus Chinolin  $\alpha,\beta$ -Pyridindicarbonsäure.

$\alpha,\gamma$ -Chinolindicarbonsäure, Schmp.  $246^\circ$  u. Z., entsteht aus  $\alpha$ -Cinnamencyl-cinchoninsäure (B. 22, 3009) durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ .

**Oxychinolinecarbonsäuren:**  $\alpha$ -Oxychinolin- $\beta$ -carbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_5(\text{OH})(\text{COOH})\text{N}$ , Schmp. über  $320^\circ$  u. Z., aus Amidobenzaldehyd und Malonsäure (S. 534).  $\alpha$ -Oxychinolin- $\gamma$ -carbonsäure, Schmp. über  $310^\circ$  u. Z., durch Schmelzen von Cinchoninsäure mit Kali (vgl. Oxychinolinsäure S. 530); beide Säuren zerfallen beim Erhitzen ihrer Silbersalze in  $\text{CO}_2$  und Carbostyryl.  $\gamma$ -Oxychinolinecarbonsäure, Kynurensäure ( $+ \text{H}_2\text{O}$ ), Schmp.  $257^\circ$ , findet sich im Hundeharn bei Fleischfütterung; zerfällt beim Schmelzen mit Kali in  $\text{CO}_2$  und Kynurin.

p-Oxychinolin- $\gamma$ -carbonsäure, Xanthochinsäure  $\text{C}_9\text{H}_5(\text{OH})(\text{COOH})\text{N}$  ( $+ \text{H}_2\text{O}$ ), Schmp.  $320^\circ$  u. Z. entsteht aus p-Sulfocinchoninsäure beim Schmelzen mit Kali. Ihr Methylphenoläther ist die Chininsäure  $\text{C}_9\text{H}_5(\text{OCH}_3)(\text{COOH})\text{N}$ , Schmp.  $280^\circ$ , welche aus Chinin und Chinidin durch Oxydation mit Chromsäuremischung entsteht.

$\gamma$ -Oxychinaldin- $\beta$ -carbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{ON}(\text{COOH})$ , Schmp.  $245^\circ$  u. Z., entsteht durch Condensation von Anthranilsäure mit Acetessigester (B. 27, 1396).

## Hydrochinoline.

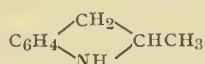
Dihydrochinolinderivate werden beim Behandeln von Alkylchinoliniumjodiden (S. 537) mit Natronlauge erhalten; so entsteht aus dem Jodmethylat der Cinchoninsäure n-Methyldihydrocinchoninsäure  $\text{C}_8\text{H}_4[\text{C}_3\text{H}_5(\text{COOH})\text{N}.\text{CH}_3]$  neben n-Methylchinolon- $\gamma$ -carbonsäure (A. 282, 365 vgl. B. 25, 3326); diese Substanzen sind jedoch sehr leicht veränderlich.

Trialkyldihydrochinoline erhält man aus Indol und Alkylindolen durch Erhitzen mit Alkyljodiden und Alkoholen auf  $100^\circ$ . Trimethyldihydrochinolin  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , Sdep.  $244^\circ$ , wird so aus Indol,  $\alpha$ -Methyl- oder  $\alpha,\beta$ -Dimethylindol (B. 23, 2630) mit Jodmethyl und Methylalkohol gewonnen; es geht durch Reduction leicht in eine Tetrahydrochinolinbase über, welche in  $\alpha,\gamma$ -Dimethylchinolin (S. 539) übergeführt werden kann (B. 26, 1811). Durch Erhitzen seines HJ-Salzes im  $\text{CO}_2$ -Strom wird das Trimethyldihydrochinolin wieder in Trimethylindol zurückgeführt. Merkwürdiger Weise zeigt es auch in seinen Reactionen noch das Verhalten eines Indolderivates (B. 27, 3077).

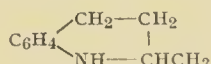


Ketodihydrochinoline oder Chinolone sind die n-Alkyläther der Oxychinoline (S. 540).

**Tetrahydrochinoline:** Bei der Reduction der Chinolinderivate mit Sn und Salzsäure oder Na und Alkohol bilden sich Tetrahydrochinoline, indem der Pyridinkern 4 H-Atome aufnimmt. Durch diesen Vorgang wird die chemische Natur des Chinolinderivats wesentlich geändert: *Die Tetrahydrochinoline verhalten sich wie secundäre fettaromatische Amine*; sie liefern mit salpetriger Säure: n-Nitrosamine, welche sich leicht in p-Nitrosoamine umlagern, mit Diazobenzolsalzen: Diazoamidoverbindungen, welche leicht in p-Azophenylderivate übergehen u. s. f. Diese Aenderung der chemischen Natur des Chinolins ist ein ähnlicher Vorgang, wie die der Indole beim Uebergang in Dihydroindole (S. 467); die Tetrahydrochinoline sind als Ringhomologe der Dihydroindole zu betrachten:



Dihydromethylketol



Tetrahydrochinaldin,

während die Grundkörper, Indole und Chinoline, sich sehr verschieden verhalten. Bei der Oxydation mit Chromsäure, Silberacetat oder  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  werden die Tetrahydrochinoline wieder in Chinoline zurückgeführt (B. 27, 824).

**Tetrahydrochinolin**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ , Sdep. 244<sup>0</sup>, ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es wird erhalten aus Chinolin,  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Chlorchinolin mit Fe und Salzsäure, aus Carbostryl mit Natrium und Alkohol (B. 23, 1142). Mit salpetriger Säure giebt es ein n-Nitrosoderivat, welches leicht in p-Nitrosotetrahydrochinolin, Schmp. 134<sup>0</sup>, (B. 16, 732) umgelagert wird; mit Benzoylchlorid entsteht: n-Benzoyltetrahydrochinolin, Schmp. 75<sup>0</sup>, mit Methyljodid: n-Metyltetrahydrochinolin, **Kairolin**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_3$ , Sdep. 245<sup>0</sup>, welches ebenso wie **Kairin**, das salzsaure Salz des o-Oxy-n-metyltetrahydrochinolins  $\text{C}_9\text{H}_9(\text{OH})\text{N} \cdot \text{CH}_3$ , Schmp. 114<sup>0</sup>, und **Thallin**, das schwefelsaure Salz des p-Methoxytetrahydrochinolins  $\text{C}_9\text{H}_9(\text{OCH}_3)\text{NH}$ , Schmp. 42<sup>0</sup>, Sdep. 283<sup>0</sup>, als Fiebermittel empfohlen wurde.

**Tetrahydrotoluchinolin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3 : [\text{C}_3\text{H}_7\text{N}]$ , Sdep. 257<sup>0</sup>, entsteht auch durch Kochen von Toluidin mit Trimethylenchlorobromid (B. 24, 2061; 25, 2805):



Nitrosoderivat, Schmp. 51<sup>0</sup>; Benzoldiazo-verbindung, Schmp. 99<sup>0</sup>.

**Tetrahydrochinaldin**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{NH} - \text{CHCH}_3 \end{array}$ , Sdep. 247<sup>0</sup>, entsteht auch bei der

Reduction von o-Nitrophenäethylmethylketon  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3 \end{array}$  (B. 14, 890); durch Oxydation seines Benzoylderivates wird es zu o-Benzoylamidophenylacrylsäure gespalten. Das Tetrahydrochinaldin besitzt ein asymmetrisches C-Atom, und ist mittelst seines Bitartrats in 2 optisch active Componenten gespalten worden (B. 27, 77).

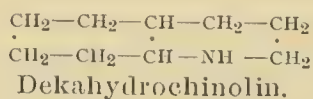
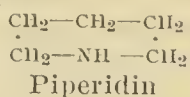
Ketoderivate des Tetrahydrochinolins sind die  $\delta$ -Lactame von o-Amidophenylfettsäuren, wie **Hydrocarbostyryl** oder o-Amidophenylpropion-



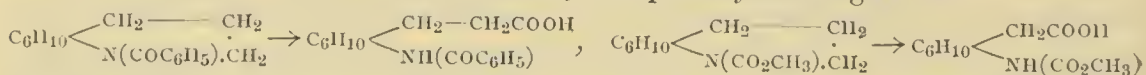
säurelactam (S. 206); Triketotetrahydrochinolin ist das **Chinisatin** oder o-Amidobenzoylglyoxylsäurelactam (S. 257).

**Hexa- und Dekahydrochinoline:** Erhitzt man das Chinolin oder Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf höhere Temperatur, so nimmt auch der Benzolkern H-Atome auf und man erhält aus dem Reactionsproduct neben wenig **Hexahydrochinolin**  $C_9H_{13}N$ , Sdep.  $226^0$ , (B. **27**, 1459) und anderen Producten hauptsächlich:

**Dekahydrochinolin**  $C_9H_{18}N$ , Schmp.  $48^0$ , Sdep.  $204^0$ , eine leicht flüchtige, stark alkalisch reagirende Substanz, welche betäubend, dem Coniin ähnlich riecht. Während das Tetrahydrochinolin im Verhalten den gemischten fett-aromatischen Basen gleicht, zeigt das Dekahydrochinolin die Eigenschaften eines secundären Amins der Fettreihe; es ist das *Piperidin der Chinolingrouppe*:

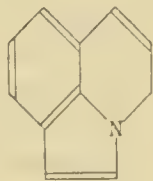


Durch Oxydation seines Benzoyl- und Urethanderivats erleidet das Dekahydrochinolin ganz ähnliche Spaltungen wie das Piperidin: man erhält benzoylirte o-Amidohexahydrophenylpropionsäure und das Methylurethan der o-Amidohexahydrophenylessigsäure:



Die freie o-Amidohexamethylenpropionsäure anhydrisirt sich sehr leicht zu **Dekahydrocarbostyrl**  $C_6H_{10} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH}-\text{CO} \end{array}$  (S. 297) (B. **27**, 1458).

Als Abkömmlinge von Hydrochinolinen sind die sog. **Julol-** und **Lilol-**derivate zu betrachten, welche sich von den hypothetischen Stammsubstanzen ableiten:



Lilol



Julol.

Lilol ist aufzufassen als eine Combination des Chinolinkerns mit dem Pyrrolkern oder des Pyridinkerns mit dem Indolkern, das Julol als eine Combination des Chinolinkerns mit dem Pyridinkern.

**Diketomethylilolidin**  $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{CO} \end{array} \text{CHCH}_3$  entsteht aus Malonsäureester

mit Dihydromethylketol (S. 467) und ist im Anschluss an letzteres bereits erwähnt worden.

**Ketomethyljulolin**  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ , Schmp.  $130^0$ , wird aus Tetra-

hydrochinolin mit Acetessigester gewonnen (B. **24**, 845).

**Julolidin**  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ , Schmp.  $40^0$ , wird durch Kochen von

Tetrahydrochinolin mit 1 Mol. Trimethylenchlorobromid, oder Anilin mit

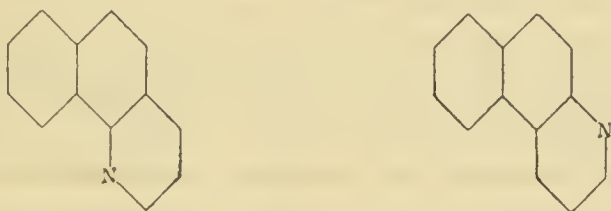
2 Mol. Trimethylenchlorbromid erhalten (B. 25, 2801). Beide Julolderivate sind Basen, während das Diketojulolidin  $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3 \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \searrow \text{N}-\text{CH}_2 \end{array} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CO} \end{array}$ , aus Tetrahydrochinolin mit Malonsäureester, nur saure Eigenschaften besitzt.

### III. Condensirte Chinoline.

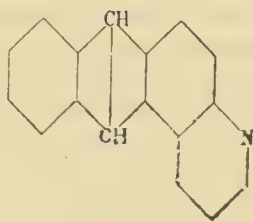
Aehnlichen Condensationen, wie die Aniline in den Chinolinsynthesen, können auch die höheren aromatischen Amine, wie Naphtylamin, Anthramin, ferner die Amidochinoline, die Phenylendiamine u. a. unterzogen werden. Alle diese Amine geben mit Glycerin u. s. w. nach Skraup (S. 535) oder mit Aldehyden u. s. w. nach Döbner-Miller (S. 535) höher condensirte Basen, welche den Chinolinkern enthalten.

Dabei erfolgt der Anschluss der Pyridinringe im allgemeinen nur an je zwei solche Benzolkernglieder, welche nach den Forderungen der Kekulé'schen Formel durch doppelte Bindungen gebunden sind (B. 26, R. 402; 27, R. 631); es spricht dies gegen die verschiedenen centrischen und Diagonal-Formeln, die für Benzol- und Pyridinderivate aufgestellt wurden.

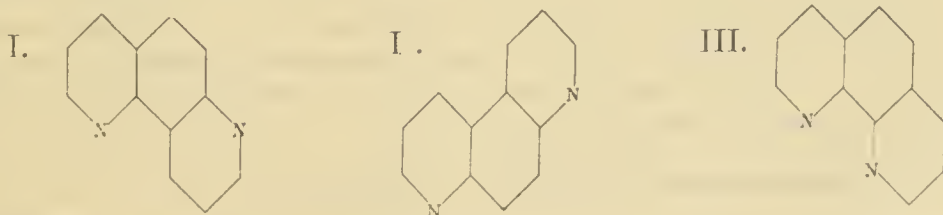
A. Aus den beiden Naphtylaminen entstehen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtochinolin:



B. Aus Amidoanthracenen entstehen Anthrachinoline:



C. Aus m- und p-Phenylendiaminen entstehen Phenanthroline (I) und Pseudophenanthroline (II); ein drittes isomeres Phenanthrolin (III) wird aus o-Amidochinolin gewonnen; zweckmässig könnte man die 3 Isomeren als o-, m- und p-Phenanthrolin unterscheiden:



D. Aus  $\gamma$ -Amidochinolinen entstehen Chinochinoline:

In ihrem Verhalten gleichen alle diese Basen durchaus dem Chinolin:

A.  $\alpha$ -Naphtochinolin  $C_{13}H_9N$ , Schmp.  $52^0$ , Sdep.  $251^0$ ,  $\beta$ -Naphtochinolin, Schmp.  $93^0$ ; letzteres bildet sich auch aus den in  $\alpha$ -Stellung durch Br oder  $NO_2$  substituirten  $\beta$ -Naphtylaminen unter Abspaltung des Substituenten. Durch  $MnO_4K$  geben die Naphtochinoline 2 Phenylpyridindicarbonsäuren (vgl. S. 524). Bemerkenswerth sind die Hydrirungsproducte der Naphtochinoline: Durch Reduction mit Sn und Salzsäure wird wie beim Chinolin zunächst der Pyridinkern hydrirt:

Tetrahydro-( $\alpha$ )-naphtochinolin  $C_{10}H_8 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{NH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$ , Schmp.  $46^0$ , und die  $\beta$ -Verbindung, Schmp.  $63^0$ , zeigen das Verhalten von *alkyilirten*  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphtylaminen. Durch Reduction mit Na und siedendem Amylalkohol entstehen ar-Octohydro-( $\alpha$ )-naphtochinolin  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix} > C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{NH}-\text{CH}_2 \end{matrix}$ , Schmp.  $48^0$  Sdep.  $216^0$  (37 mm) und die  $\beta$ -Verbindung, Schmp.  $60^0$ , Sdep.  $325^0$  (717 mm), in welchen ausser dem Pyridinkern noch der äussere Benzolkern H-Atome aufgenommen hat, wodurch sie den Charakter von *aromatischen Aminen des Benzols*, alkyilirten Anilinen erhalten. Aus dem  $\beta$ -Naphtochinolin entsteht daneben ein isomeres ac-Octohydro-( $\beta$ )-naphtochinolin  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{matrix}$ , Schmp.  $91^0$ , Sdep.  $321^0$ , in welchem der mittlere Benzolkern hydrirt ist, das daher dem Dekahydrochinolin (S. 544) entspricht und Eigenschaften eines phenylirten *secundären Amins der Fettreihe* besitzt.

B. Anthrachinolin  $C_{17}H_{11}N$ , Schmp.  $170^0$ , Sdep.  $446^0$ , seine Lösungen zeigen intensiv blaue Fluorescenz. Durch Oxydation mit  $CrO_3$  entsteht aus ihm ein dem Anthrachinon entsprechendes Anthrachinonchinolin, dessen Dioxyverbindung das sog. Alizarinblau darstellt.

Alizarinblau, Dioxyanthrachinonchinolin  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} C_6(OH)_2 \begin{matrix} \text{CH} & \text{CH} \\ | & | \\ \text{N} & = & \text{CH} \end{matrix}$ , Schmp.  $270^0$ , metallglänzende, blaviolette Nadeln, entsteht aus m-Nitro- oder Amidoalizarin mit Glycerin und  $SO_4H_2$  (B. 18, 445) (vgl. S. 535). Es verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Im Handel kommt es in Form einer violetten Paste vor und wird zum Färben ähnlich wie Alizarin verwendet. Da es durch Reductionsmittel (Zinkstaub, Traubenzucker) entfärbt und durch Oxydation an der Luft regenerirt wird, eignet es sich auch zur *Küpfenfärbung* (S. 472). Durch Einwirkung von  $SO_4H_2$  werden noch mehrere Hydroxylgruppen in das Alizarinblau eingeführt; es entstehen Alizarinblaugrün, Alizaringrün, Alizarinindigoblau, welche Gemenge von Sulfosäuren der Tri-, Tetra- und Pentaoxyanthrachinonchinolinen darstellen (B. 26, R. 711).

C. (m-)Phenanthrolin  $C_{12}H_8N_2(+2H_2O)$ , Schmp.  $(65^0) 78^0$ , aus m-Diamidobenzol oder 2-Amidochinolin (B. 16, 2519; 23, 1016). p-Phenanthrolin,



**Pseudopheuanthrolin**, Schmp.  $173^0$ , aus p-Diamidobenzol oder aus Amidoazobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure, geben bei der Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ :  $\alpha,\beta$ - und  $\beta,\beta$ -Dipyridyldicarbonsäure (S. 525) (B. **24**, 2623).  $\alpha$ -Methyl-o-phenanthrolin  $\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{N}_2(+2\text{H}_2\text{O})$ , Schmp.  $(53^0)$   $76^0$ , aus 1-Amidochinaldin (B. **22**, 253).

D.  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -chinochinolin  $\text{C}_{12}\text{H}_7(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Schmp.  $206^0$ , Sdep.  $360^0$ , aus  $\gamma$ -Amidochinaldin, Glycerin,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  und Nitrobenzol (B. **27**, R. 632).

#### IV. Isochinolingrouppe.

Während das Chinolin oder Benzopyridin sich vom Pyridin durch Anlagerung des Benzolkerns an die in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung befindlichen C-Atome ableitet, wird die Formel des isomeren Isochinolins oder Isobenzopyridins gebildet, indem der Benzolkern an die  $\beta$ - und  $\gamma$ -C-Atome des Pyridins sich anschliesst; das *Stickstoffglied* ist also im Isochinolinring vom Benzolkern durch eine Methingruppe getrennt:



Chinolin



Isochinolin.

Diese Constitution ergibt sich aus der Oxydation des Isochinolins zu  $\beta,\gamma$ -Pyridindicarbonsäure, sowie aus seinen synthetischen Bildungsweisen.

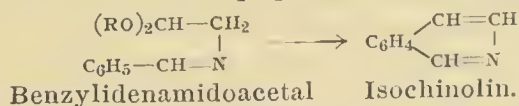
In seinem Verhalten ist das Isochinolin dem Chinolin ähnlich. Es findet sich neben dem Chinolin im Steinkohlentheer (Hoogewerff und van Dorp 1885) und ist die Muttersubstanz einer Reihe wichtiger, in die Klasse der Opiumbasen gehöriger Alkaloide, wie *Papaverin*, *Narcotin*, *Hydrastin* u. a. m. (S. 568).<sup>1</sup>

#### Synthetische Bildungsweisen von Isochinolinderivaten:

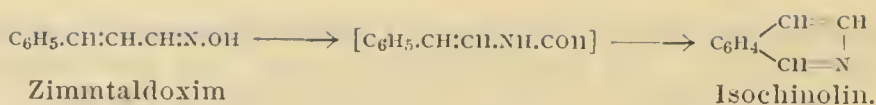
1) Durch Ringschluss aus Benzolderivaten der Constitution

$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{N}}}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\text{CO}-$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{C}}}-\overset{\textstyle |}{\underset{\textstyle |}{\text{N}}}-\text{CO}-$  werden Isochinoline gebildet.

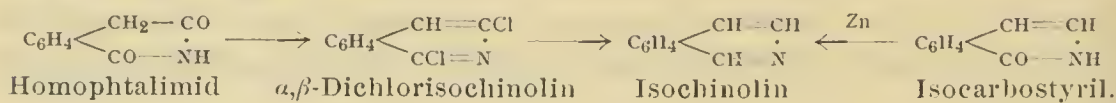
Z. B. entsteht aus Benzylidenamidoacetal oder Benzylamidoacetaldehyd durch Erwärmen mit  $\text{SO}_4\text{H}_2$  *Isochinolin* (B. **27**, R. 628; **28**, 764):



Aus Acet- $\omega$ -phenylaethylamid  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{NHCOCH}_3$  entsteht *aethyldihydroisochinolin* (B. **26**, 1904); aus *Hippuramid*  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CO}.\text{NH}.\text{CH}_2.\text{CONH}_2$  mit  $\text{PCl}_5$  *Trichlorisochinolin* ähnlich wie aus Malonanilsäure  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}.\text{CO}.\text{CH}_2.\text{COOH}$  Trichlorchinolin entsteht (S. 536), Merkwürdig ist die Bildung von Isochinolin aus Zimmtaloxim und aus Benzylidenacetoxim durch Erhitzen mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  (B. **27**, 2795; **28**, 818); man wird hierbei eine der Beckmann'schen Umlagerung ähnliche Atomverschiebung annehmen müssen:



2) In den Lactonen der Formel  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CR=CR}_1 \\ \text{CO=O} \end{array}$ , den sog. Isocumarinen (S. 515), lässt sich das Brückensauerstoffatom mittelst kaltem wässrigem Ammoniak leicht gegen die NH Gruppe austauschen unter Bildung von Isochinolonen oder Isocarbostyrylen, welche durch aufeinanderfolgende Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  und  $\text{HJ} + \text{Phosphor}$  oder mit Zinkstaub in Isochinoline übergeführt werden. Durch gleiche Behandlung kann man auch Homophtalimid und die homologen Homophtalimide (S. 238) in Isochinoline umwandeln (B. **21**, 2299; **25**, 1138, 1493, 3563; **26**, 1842):



**Isochinolin**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , Schmp.  $23^\circ$ , Sdep.  $240,5^\circ$ , ist dem Chinolin sehr ähnlich; man gewinnt es aus dem Rohchinolin des Steinkohlentheers durch fractionirte Krystallisation der schwefelsauren Salze (B. **18**, R. 384). Es entsteht ausser nach den oben angegebenen Methoden auch durch Destillation von Benzylidenaethylamin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:N.CH}_2\text{.CH}_3$  durch rothglühende Röhren (B. **25**, 734). Bei der Oxydation des Isochinolins mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  entstehen nebeinander: *Phtalsäure*, durch Zerstörung des Pyridinkerns, und *Cinchomeronsäure* ( $\beta,\gamma$ -Pyridindicarbonsäure), durch Zerstörung des Benzolkerns.

Aus den Halogenalkyladditionsproducten des Isochinolins entstehen alkylirte Phtalsäureimide  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{NR}$  (B. **21**, R. 786). Jodmethylat  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N.JCH}_3$ , Schmp.  $159^\circ$ , wird durch Ferricyankalium und Natronlauge analog den Chinolinium- und den Pyridiniumjodiden (S. 537) in n-Methylisochinolon übergeführt (B. **26**, R. 270).

**$\alpha$ -Methylisochinolin**  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{CH}_3)\text{N}$ , Sdep.  $248^\circ$ , *Sulfat*, Schmp.  $247^\circ$ , entsteht aus Acetophenonamidoacetal durch  $\text{SO}_4\text{H}_2$  (B. **27**, R. 628) und ist wahrscheinlich identisch mit dem aus *Papaverolin* (S. 569) gewonnenen Methylisochinolin (B. **23**, R. 653).  **$\beta$ -Methylisochinolin**, Schmp.  $68^\circ$ , Sdep.  $246^\circ$ , entsteht aus Methylisocarbostyryl (B. **25**, 3563) durch Zinkstaubdestillation (s. o.).  **$\gamma$ -Methylisochinolin**, Sdep.  $256^\circ$ , aus Dimethylhomophtalimid durch Destillation mit Zinkstaub (B. **21**, 2300).  **$\beta$ -Aethylisochinolin**  $\text{C}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{H}_6\text{N}$ , Sdep.  $256^\circ$ , und  **$\beta$ -Phenylisochinolin**  $\text{C}_9(\text{C}_6\text{H}_5)\text{H}_6\text{N}$ , Schmp.  $104^\circ$ , entstehen aus Aethyl- und Phenylisocarbostyryl (s. o.) (B. **25**, 3573; **27**, 2237).

**Chinolinroth**, welches durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf ein Gemenge von Isochinolin und Chinaldin (S. 538) gewonnen wird, hat wahrscheinlich eine dem Malachitgrün (S. 351) ähnliche Constitution (B. **20**, 4). Es ist ein schön rother Farbstoff und besitzt die Eigenschaft photographische Platten orthochromatisch zu machen.

**Substituirtes Isochinoline:** Im Pyridinkern halogensubstituirtes Isochinoline bilden sich aus den Isocarbostyrylen (S. 549) und Homo-



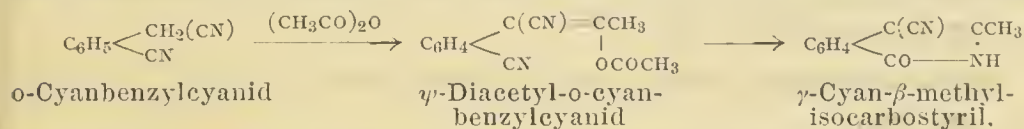
phthalimiden (S. 550) mit  $\text{PCl}_5$ . Chloratome in  $\alpha$ -Stellung haben die gleiche Reaktionsfähigkeit wie Chloratome in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung des Chinolins (S. 539).

$\beta$ -Chlorchinolin  $\text{C}_9\text{H}_6\text{ClN}$ , Schmp.  $48^\circ$ , Sdep.  $281^\circ$ , entsteht durch partielle Reduction von  $\alpha,\beta$ -Dichlorisochinolin  $\text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}_2\text{N}$ , Schmp.  $122^\circ$ , Sdep.  $306^\circ$ , welches aus Homophthalimid mit  $\text{POCl}_3$  gebildet wird (B. 19, 2355).  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -methyl- und  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -phenylisochinolin, Schmp.  $36^\circ$  und  $77^\circ$ , aus den entsprechenden Isocarbostyrlen.

Bz-Nitroisochinolin  $\text{C}_9\text{H}_6(\text{NO}_2)\text{N}$ , Schmp.  $110^\circ$ , entsteht durch Nitriren von Isochinolin.

$\alpha$ -Anilido- $\beta$ -phenylisochinolin  $\text{C}_9\text{H}_5(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{N}$ , Schmp.  $126^\circ$ , aus Chlorphenylisochinolin mit Anilin (B. 25, 2709).

Oxyisochinoline: Als Oxyisochinoline kann man die mit den Carbostyrlen (S. 540) isomeren Isocarbostyrlie auffassen, welche aus Isocumarinen mit  $\text{NH}_3$  entstehen (S. 548). Eine weitere allgemeine Bildungsweise von Isocarbostyrlen besteht in der Umwandlung der Einwirkungsproducte von Carbonsäureanhydriden auf o-Cyanbenzylecyanid (vgl. S. 283) durch Alkalien:



Die auf diesem Wege entstehenden Alkyleyanisocarbostyrlie spalten leicht durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure die Cyangruppe ab (B. 27, 827, 2232).

Wie von den Carbostyrlen, so leiten sich auch von Isocarbostyrlen Alkyläther der Hydroxyl- und der Ketoform ab; die letzteren werden aus den Isocarbostyrlen mit Jodalkylen, die ersteren meist aus den  $\alpha$ -Chlorisochinolininen mit Natriumalkoholaten gewonnen.

Isocarbostyrl,  $\alpha$ -Isochinolon  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$  (S. 282) entsteht aus Isocumarin mit  $\text{NH}_3$  und aus Isocarbostyrlcarbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_6\text{ON}.\text{COOH}$ , dem Einwirkungsproduct von  $\text{NH}_3$  auf Isocumarin-carbonsäure (S. 286) durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung.

$\alpha$ -Methoxyisochinolin  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{C}(\text{OCH}_3)=\text{N} \end{array}$ , Sdep.  $240^\circ$ , bildet sich aus dem Ag-Salz des Isocarbostyrls mit Jodmethyl; das isomere n-Methyl- $\alpha$ -isochinolon  $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{array}{l} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3) \end{array}$ , Schmp.  $54^\circ$  ( $40^\circ$ : B. 26, R. 270; 27, 205), aus Isocarbostyrl mit Jodmethyl und Alkali (B. 26, R. 236) oder aus Methylisochinoliniumjodid mit alkal. Ferricyankalium (S. 548); weitere n-Alkylisochinolone werden durch Einwirkung primärer Amine auf Isocumarin (B. 27, 198) oder dessen Carbonsäure erhalten.  $\beta$ -Methylisocarbostyrl  $\text{C}_9(\text{CH}_3)\text{H}_6\text{ON}$ , Schmp.  $211^\circ$ ;  $\beta$ -Aethylisocarbostyrl, Schmp.  $141^\circ$ ;  $\beta$ -Phenylisocarbostyrl, Isobenzal-phthalimidin, Schmp.  $197^\circ$ , entsteht auch aus Isobenzal-phthalid (S. 374) mit  $\text{NH}_3$  (B. 18, 2448; 27, 2237).

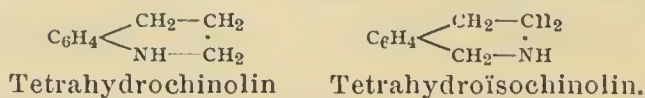
Ein Bz-2,3,4-Triox- $\gamma$ -methylisocarbostyrl  $\text{C}_6\text{H}(\text{OH})_3[\text{C}_3\text{H}_2(\text{CH}_3)\text{ON}]$  entsteht aus dem entsprechenden Isocumarin-derivat, welches sich aus Gallacetol  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3.\text{CO.O.CH}_2\text{COCH}_3$  mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$  bildet (B. 26, 419).

Hydroisochinoline. 1) Dihydroisochinoline:  $\alpha$ -Methyldihydroisochinolin  $\text{C}_9\text{H}_8(\text{CH}_3)\text{N}$ , Sdep.  $237-241^\circ$ , und  $\alpha$ -Phenyldihydroisochinolin  $\text{C}_9\text{H}_8(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}$ , Schmp.  $195^\circ$ , entstehen aus Phenaethylacetamid und Phen-aethylbenzamid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2.\text{NHCO.C}_6\text{H}_5$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{ZnCl}_2$ .



Ketodihydroïsochinoline sind die n-Alkylderivate der Isocarbostyryle.

2. Tetrahydroïsochinoline: Bei der Reduction des Isochinolins mit Sn und Salzsäure oder besser Na und Alkohol entsteht unter Hydrirung des Pyridinkerns: Tetrahydroïsochinolin, welches das Verhalten von alkylirten Benzylaminen zeigt, im Gegensatz zum Tetrahydrochinolin das vielmehr die Eigenschaften eines alkylirten Anilins besitzt:



Tetrahydroïsochinolin  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$ , Sdep.  $233^\circ$ , ist eine starke Base, die aus der Luft  $\text{CO}_2$  absorbiert; es reducirt beim Erwärmen ammoniak. Silberlösung. Nitrosoverbindung, Schmp.  $33^\circ$ . Das Jodmethylat des n-Methyltetrahydroïsochinolins  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{J}$ , Schmp.  $189^\circ$ , bildet sich aus Jodmethyl und Tetrahydroïsochinolin. n-Benzoyltetrahydroïsochinolin, Sdep.  $245^\circ$  bis  $250^\circ$  (50 mm) giebt durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$   $\omega$ -Benzoylamidoäthyl-o-benzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{COOH}-\text{NHCOC}_6\text{H}_5 \end{array}$  (vgl. S. 532). Letzteres anhydrisirt sich leicht zum Benzoylderivat des

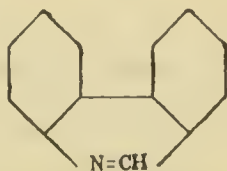
Hydroisocarbostyryl, Ketotetrahydroïsochinolin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CO}-\text{NH} \end{array}$ , Schmp.  $71^\circ$  (B. 26, 1220).

Diketotetrahydroisochinoline sind die Homophtalimide, wie  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CO} \\ \text{CO}-\text{NH} \end{array}$  (S. 238).

Zu den Abkömmlingen des Tetrahydroisochinolins gehören auch die später abzuhandelnden Alkaloïde: *Berberin*, *Hystrastin*, *Narcotin* (S. 570).

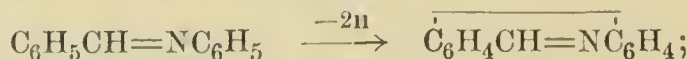
## V. Phenanthridin.

Als ein Benzoderivat sowohl des Chinolins als des Isochinolins kann man das Phenanthridin betrachten, welches sich auch aus dem Phenanthren (S. 411) durch Ersatz einer mittelständigen Methin-Gruppe durch N ableiten lässt:



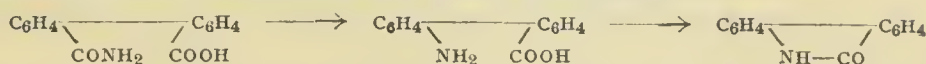
Phenanthridin ist isomer mit den Naphtochinolinen (S. 546).

Phenanthridin  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ , Schmp.  $104^\circ$ , Sdep. über  $360^\circ$ , entsteht auf pyrogenem Wege aus Benzylidenanilin:



ferner aus Phenanthridon durch Destillation mit Zinkstaub. Durch Oxydation mit Chlorkalk und Cobaltnitrat wird es wieder in Phenanthridon (B. 26, 1964), durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Dihydrophenanthridin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-\text{NHC}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $90^\circ$ , übergeführt (A. 266, 142).

**Phenanthridon**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}-\text{NHC}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $293^0$ , entsteht aus Diphenaminsäure durch Behandeln mit Brom und Alkali:



sowie durch Umlagerung von o-Amidodiphenylenketon (S. 415) beim Schmelzen mit Kali (B. **26**, R. 712; 28, R. 455). Mit  $\text{PCl}_5$  bildet Phenanthridon:

Chlorphenantridin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{CCl}=\text{NC}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $116^0$ . n-Methylphenanthridon  $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{ONCH}_3$ , Schmp.  $108^0$ , entsteht aus Methylphenanthridiniumjodid  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}^+\text{JCH}_3$  mit alkal. Ferridcyankalium (B. **26**, 1962; vgl. Pyridinium- und Chinolinverbindungen S. 37, 523).

**VI. Naphtyridin, Naphtinolin.** Durch den Zusammentritt zweier Pyridinkerne oder zweier Chinolinkerne in naphtalinähnlicher Weise entstehen die hypothetischen Grundkörper:

Naphtyridin

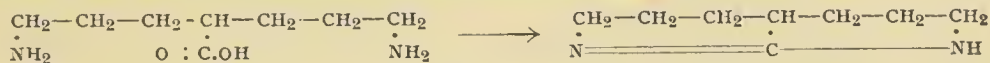
und

Naphtinolin



von welchen bisher nur Hydroderivate dargestellt worden sind.

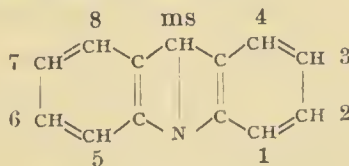
**Octohydronaphtyridin**  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2$ , Platindoppelsalz, Schmp.  $227^0$ , entsteht aus  $\gamma,\gamma$ -Diamidodipropylelessigsäure (B. **26**, 2137):



**Tetrahydronaphtinolin**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2$ , Schmp.  $212^0$ , entsteht durch Reduction von o<sub>2</sub>-Dinitrodibenzylelessigsäure  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NO}_2 \quad \quad \quad \text{OCOH} \quad \quad \quad \text{NO}_2 \end{array}$  (S. 377), in ähnlicher Reaction, wie das Naphtyridinderivat; durch Oxydation mit Quecksilberacetat geht es leicht in Dihydronaphtinolin  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2$ , Schmp.  $201^0$ , dessen Salze stark grüne Fluorescenz zeigen, durch Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig in: Hexahydronaphtinolin  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$  ( $+ \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp.  $128^0$ , über (B. **27**, 2244).

## VII. Acridingruppe.

Das Acridin stellt ein Anthracen dar, dessen eine mittlere CH Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist:

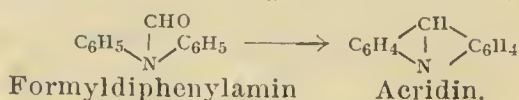


Seine Beziehungen zum Chinolin und Pyridin ergeben sich aus der Oxydation zu Chinolindicarbonsäure und Pyridintetracarbonsäure (S. 542, 529).

Acridin findet sich im Rohanthracen des Steinkohlentheers,

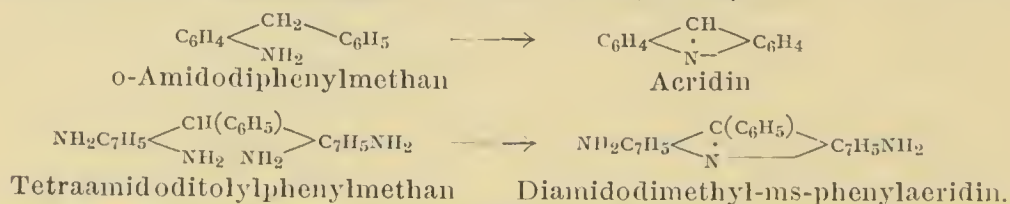
verschiedene seiner Abkömmlinge sind als Farbstoffe technisch wichtig. Synthetisch entstehen Acridine:

1) Aus Diphenylamin mit Carbonsäuren oder Acidyldiphenylaminen beim Erhitzen mit  $\text{ZnCl}_2$  (Bernthsen, A. **224**, 1):



Diese Reaktion ist ein unzweideutiger Beweis für die Parabindung im Acridin. Mit den homologen Fettsäuren, aromatischen Säuren, auch Dicarbonsäuren und Diphenylamin entstehen Meso-(ms-)Derivate des Acridins (B. **18**, 690; **25**, R. 940), wie ms-Methyl-, Phenylacridin, ms-Acrydylbenzoësäure u. a. Wie Diphenylamin reagieren auch substituierte Diphenylamine (B. **24**, 2039), Ditolyamin, Phenylnaphtylamin u. ä. K.

2) Verschiedene Acridinderivate sind aus o-Amidoderivaten des Di- und Triphenylmethans erhalten worden (B. **26**, 3085).



3) Acridone (S. 553) entstehen, ähnlich wie Anthrachinon aus Benzoylbenzoësäure (S. 417), aus Alkylanthranilsäuren (B. **26**, R. 712; **27**, R. 642):



oder aber durch Einwirkung von Phenolen (Naphtolen u. s. w.) auf Acetantranilsäure (B. **25**, 1983, 2740).

Die Acridine sind sehr beständige Körper, sie sind schwächere Basen als Pyridine und Chinoline. Mit Jodalkyl addieren sie sich zu Alkylacridiniumjodiden, welche ähnlich wie die Pyridinium- und Chinoliniumjodide (S. 537, 523) durch alkalisches Ferridecyankalium in n-Alkylacridone umgewandelt werden. Durch Reduction bilden die Acridine: Dihydroacridine, die sehr leicht wieder in die Acridine zurückgehen.

**Acridin**  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}$ , Schmp.  $110^\circ$ , sublimiert schon bei  $100^\circ$ , seine Lösungen fluorescieren blau; es ist isomer mit Phenanthridin und den Naphtochinolen. Ausser nach den allgemeinen Reactionen entsteht es auch durch Erhitzen von Diphenylamin mit Chloroform und  $\text{ZnCl}_2$  auf  $200^\circ$  (B. **19**, 2452), aus Acridon durch Destillation mit Zinkstaub (B. **26**, R. 714) u. a. Durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  wird es in *Acridinsäure* oder Chinolin- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure übergeführt, woraus für Chinolin und Pyridin die Diagonalformel (S. 518, 534) gefolgert wurde (Riedel, B. **16**, 1612).

Durch Oxydation der Acridiniumverbindungen (s. o.) wird der heterocyclische Kern gespalten unter Bildung von Phenylamidobenzoësäure  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COOH}$ .



ms-Methylacridin  $C_{13}H_8(CH_3)N$ , Schmp. 114<sup>0</sup>, aus Acetyldiphenylamin bildet ähnlich dem Chinaldin (S. 538) und Picolin (S. 523) mit Chloral eine Verbindung:  $C_{13}H_8NCH_2CH(OH)CCl_3$ , welche mit Alkalien ms-Acridylacrylsäure  $C_{13}H_8NCH:CHCOOH$  liefert; letztere wird durch  $MnO_4K$  zu Acridylaldehyd  $C_{13}H_8NCHO$  und dieser weiter zu ms-Acridylcarbonsäure  $C_{13}H_8NCOOH$  oxydirt (B. 20, 1541).

ms-Phenylacridin  $C_{13}H_8(C_6H_5)N$ , Schmp. 181<sup>0</sup>, aus Diphenylamin und Benzoësäure krystallisirt aus Benzol mit Krystallbenzol.

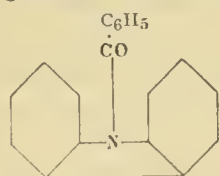
**Chrysanilin**, ms-p-Amidophenyl-2-amidoacridin  $NH_2C_6H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_4NH_2) \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$  Schmp. 268<sup>0</sup>, ist der Hauptbestandtheil des Farbstoffs **Phosphin**, der bei der Rosanilinfabrikation (S. 352) als Nebenprodukt auftritt. Die Salze sind roth, fluoresciren in Lösung gelbgrün und färben Seide und Wolle schön gelb. Die Bildung des Chrysanilins aus Pararosanilin verläuft offenbar nach dem Schema der allgemeinen Bildungsweise 2) (S. 552).

**Dihydroacridin**  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CH_2 \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ , Schmp. 168<sup>0</sup>, entsteht aus Acridin mit Zinkstaub und Salzsäure, es ist *nicht* mehr basisch, reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Rückbildung von Acridin.

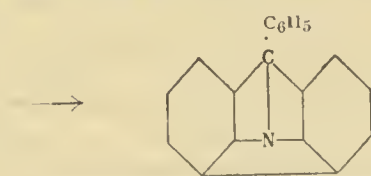
**Acridon**, **Ketodihydroacridin**  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ , Schmp. 354<sup>0</sup>, destillirbar, entsteht aus Phenylanthranilsäure mit  $SO_4H_2$  bei 100<sup>0</sup>; mit  $PCl_5$  liefert es Chloracridin  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CCl \\ N \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ , Schmp. 119<sup>0</sup>, mit Jodmethyl und Kali

n-Methylacridon  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ , Schmp. 203<sup>0</sup>, das sich auch aus Methylacridiniumjodid mit Ferridcyankalium und KOH bildet. Durch Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Acridin, mit Na und Alkohol: Dihydroacridin. Aehnlich wie Acridon entstehen 4-Methylacridon  $CH_3C_6H_3 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_6H_4$ , Schmp. 346<sup>0</sup>; 2,4-Dimethylacridon, Schmp. 297<sup>0</sup> (B. 27, R. 642); Phenonaphthacridon  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_{10}H_6$ , Dinaphthacridon  $C_{16}H_6 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \right\rangle C_{10}H_6$  (B. 25, 2744).

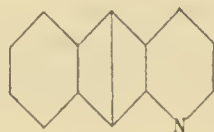
Eigentümliche Acridinderivate wurden durch Condensation von Acridylcarbazolen gewonnen (B. 24, R. 829; 25, R. 114):



Benzoylcarbazol

ms-Phenylcarbazaacridin, Schmp. 186<sup>0</sup>.

**VIII. Anthrapyridine.** Mit Acridin isomer sind auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anthrapyridin:



$\alpha$ -Anthrapyridin  $C_{13}H_9N$ , Schmp. 275<sup>0</sup>, entsteht durch Reduktion von  $\alpha$ -Anthrapyridinichinou  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \right\rangle C_5H_3N$ , Schmp. 280<sup>0</sup>, welches aus  $\beta$ -Benzoyl-

picolinsäure durch Condensation mit Schwefelsäure gewonnen wird. Ebenso entsteht  $\beta$ -Anthrapyridin, Schmp. 166°, aus  $\beta$ -Anthrapyridinchinon, dem Condensationsprodukt von  $\gamma$ -Benzoylnicotinsäure (B. 28, 1658).

### Pflanzenalkaloïde <sup>1</sup>).

Als Alkaloïde bezeichnete man früher alle in den Pflanzen vorkommenden N-haltigen Körper von basischem, alkaliähnlichem Charakter, oder Verbindungen derselben, aus welchen Basen abgetrennt werden können. Viele derselben: wie *Betain* (I, 351), *Asparagin* (I, 477), *Thein* (I, 496) u. a. sind ihrer Constitution entsprechend bei den verschiedenen Amidderivaten abgehandelt worden. Die meisten anderen näher erforschten Alkaloïde sind als Derivate des Pyridins, Chinolins und Isochinolins, oder diesen Basen entsprechender Hydroderivate erkannt worden und man beschränkt auf diese die Bezeichnung der Pflanzenalkaloïde. Nur wenige Pflanzenalkaloïde, wie das *Coniin*, *Piperin* und *Trigonellin* hat man künstlich synthetisch darstellen können, bei anderen ist der Synthese durch die analytische Arbeit der Weg gebahnt, oder dieselbe, wie bei dem *Hydrastinin*, für das basische Spaltungsproduct des Alkaloïdes erreicht.

Als Derivate der Pyridin- und Chinolinbasen zeigen sie in ihrem Gesamtverhalten, gleich den Benzolderivaten, manches Uebereinstimmende und bilden meist die wirksamen Bestandtheile der als Heilmittel oder Gifte officinellen Pflanzendrogen. Ihrer mannigfaltigen, oft ungemein merkwürdigen physiologischen und pharmakologischen Eigenschaften halber bilden sie eine der interessantesten Körperklassen unter den Kohlenstoffverbindungen.

Vorkommen. Die Pflanzenalkaloïde finden sich fast nur in *Dicotyledonen*, ein Alkaloïd, das wenig untersuchte *Colchicin* kommt in einer *Monocotyledone* vor, während die grossen Familien der *Compositen* und *Labiaten* keine Alkaloïde zu liefern vermögen. Sie sind in den Pflanzen meist mit weit verbreiteten Pflanzensäuren wie *Äpfelsäure* (I, 473), *Citronensäure* (I, 509) und *Gerbsäure* (S. 224) verbunden. Manche werden von Säuren begleitet, die gewöhnlich in Gemeinschaft mit bestimmten Alkaloïden auftreten, z. B. sind die Opiumalkaloïde an *Meconsäure* (S. 515) die Chinaalkaloïde an *Chinasäure* (S. 295) gebunden.

Die ihrer pharmakologischen Eigenschaften wegen geschätzten Pflanzenalkaloïde sind Gegenstand technischer Gewinnung, ihnen stellen sich künstlich bereitete Kohlenstoffverbindungen von ähnlicher physiologischer Wirkung zur Seite, so dem Chinin; das Antypyridin (S. 485) dem Atropin einige Tropeine (S. 560).

<sup>1</sup> Vgl. La Constitution chimique des Alcaloïdes végétaux par Amé Pictet. Paris, G. Masson 1888.



Einige Alkaloide sind sauerstofffrei und dann meist flüchtig und flüchtig: wie Piperidin, Coniin, Nicotin und Spartein; die meisten jedoch enthalten Sauerstoff, sind feste Körper und nicht flüchtig. Viele sind tertiäre Amine, einige dagegen, gleich den hydrierten Pyridinbasen (s. u.), sind secundäre Amine. Manche sind Ammoniumbasen, wie das Pilocarpin. Alle diese Basen werden aus ihren Lösungen durch Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid und viele Doppelsalze, wie  $\text{HgJ}_2 \cdot \text{KJ}$ , gefällt. Aus diesen Verbindungen können durch Alkalien wieder die Basen abgeschieden werden.

Die Alkaloide besitzen einen mehr oder weniger bitteren Geschmack. Die meisten Alkaloide sind optisch activ und zwar linksdrehend (I, 59); rechtsdrehend sind Coniin, Narcotin und Pilocarpin, inactiv ist das Piperin. Mit Chlorwasser, Salpetersäure oder conc. Schwefelsäure geben manche Alkaloide charakteristische Färbungen.

### I. Pyridingruppe der Pflanzenalkaloide.

**Piperin**  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2 = \text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} [\text{C}_6\text{H}_5] \left\{ \begin{smallmatrix} [3] \text{O} \\ [4] \text{O} \end{smallmatrix} \right\} \text{CH}_2$ , Schmp.  $128^\circ$ , findet sich in den verschiedenen Pfefferarten, den Früchten von *Piper nigrum* und *Piper longum*. Es zerfällt beim Kochen mit alkoholischem Kali in Piperidin (S. 531) und Piperinsäure (S. 281); es löst sich mit dunkelrother Farbe in conc. Schwefelsäure.

Die beiden Spaltungsprodukte des Piperins hat man aus den Elementen aufbauen und durch Einwirkung von Piperinsäurechlorid auf Piperidin die Synthese des Piperins selbst bewirken können (B. 27, 2958). Die Synthese des Coniins hat die Synthese des Piperidins zur Voraussetzung, die letztere findet sich schematisch bei dem Coniin dargestellt. Aus synthetisch bereiteten  $\alpha$ -Alkyl- und  $\alpha$ -Phenylpiperinsäuren wurden mit Hülfe der Chloride künstliche Piperine gewonnen (B. 28, 1195).

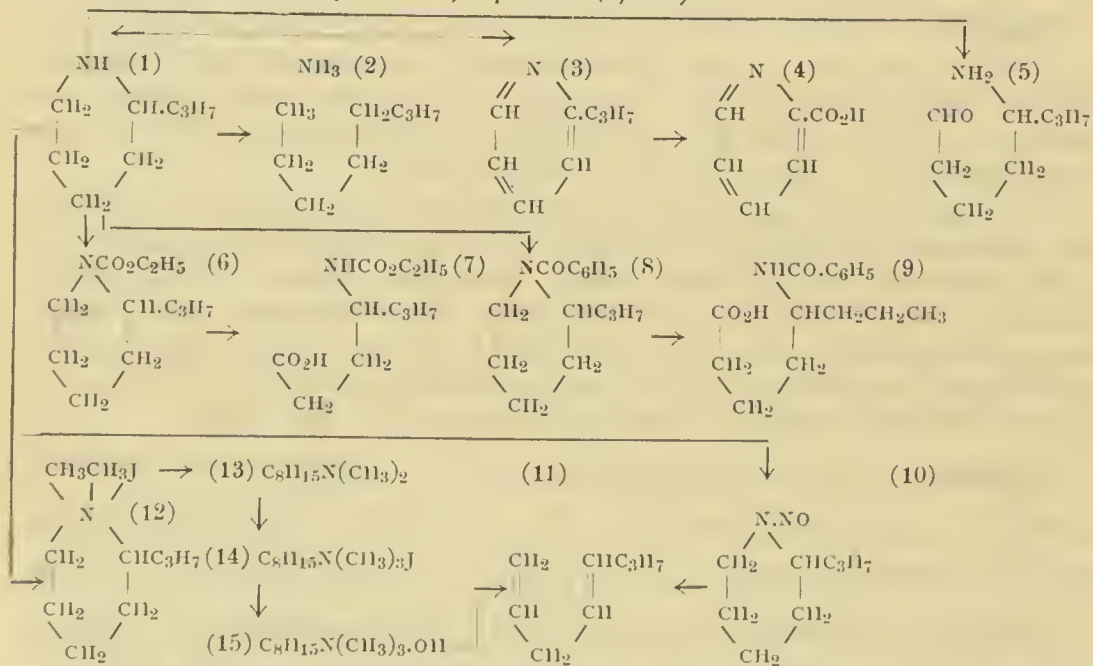
**$\alpha$ -Coniin**, d, $\alpha$ ,n-Propylpiperidin  $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} = \text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 - \text{CH} \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{NH} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  Sdep.  $167^\circ$ , spec. Gew. 0,886 (0°),  $[\alpha]_D = +18,3$  (B. 27, 3062), findet sich neben n-Methylconiin und  $\gamma$ -Conicein  $\text{CH}_2 \begin{smallmatrix} \text{CH} - \text{C}(\text{C}_3\text{H}_7) \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{smallmatrix} \text{NH}$  (B. 28, 302), Conhydrin, Pseudoconhydrin (S. 557), im Fleckschierling, *Conium maculatum*, besonders in den Samen. Es bildet eine farblose Flüssigkeit von betäubendem Geruch und ist ein sehr heftiges Gift.

Geschichte: Das Coniin wurde 1827 von Giesecke entdeckt, 1881 stellte A. W. Hoffmann die Molekulargröße des Coniins fest und zeigte 1884, dass es durch Destillation über Zinkstaub in Conyrin oder  $\alpha$ -Propylpyridin übergeht, von dem er durch Oxydation zu Picolinsäure die  $\alpha$ -Stellung der Propylgruppe bewies. Die Synthese des optisch inactiven Coniin, seine Spaltung in d- und l-Coniin und damit die erste, vollständige Synthese eines optisch activen Pflanzenalkaloids gelang 1886 Ladenburg (B. 22, 1403).



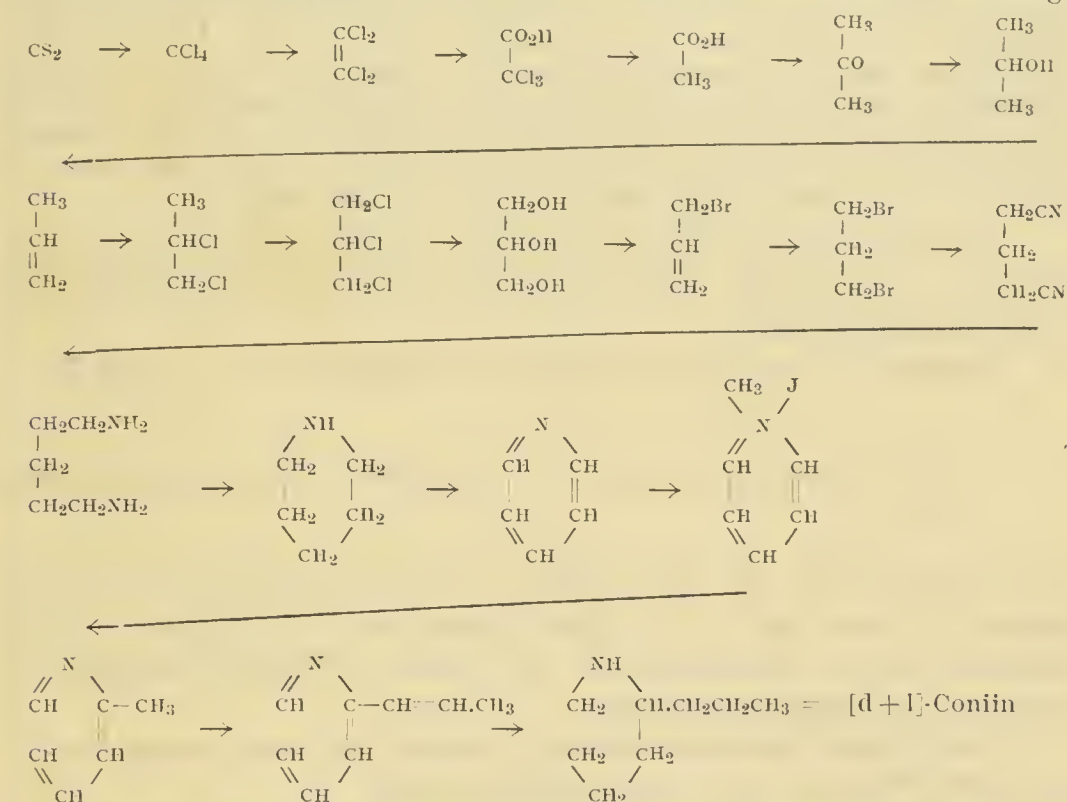
Die nachfolgenden Schemata veranschaulichen den Abbau des Coniins, der dem des Piperidins (S. 532) entspricht und den Aufbau, der den Aufbau des Piperidins und Pyridins zur Voraussetzung hat.

**Abbau des Coniins:** Die Reduktion des natürlichen d-Coniins (1) mit Jodwasserstoffsäure spaltet es in n-Octan (2) und Ammoniak (B. 18, 13). Die Destillation über Zinkstaub führt zu Conyryn (3) oder  $\alpha$ ,n-Propylpyridin, welches durch Reduktion mit Jodwasserstoff in das inaktive [d + l]-Coniin, durch Oxydation in Picoliusäure (4) oder Pyridin- $\alpha$ -carbonsäure übergeht. Wasserstoffsuperoxyd oxydirt das Coniin zu  $\delta$ -Amido-n-octylaldehyd oder  $\alpha$ -Propylamidovaleraldehyd (5) (B. 28, 1460). Das Conylurethan (6) giebt durch Oxydation mit Salpetersäure: Carbaethoxylconiinsäure oder  $\gamma$ -Carboxaethylamido-n-heptansäure (7) (B. 15, 1947), die mit Salzsäure erhitzt Coniinsäure bildet; das Benzoylconiin liefert durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ : Benzoylhomoconiinsäure oder  $\delta$ -Benzoylamido-n-octansäure (8) und Benzoyl- $\alpha$ -amidovaleriansäure (9) (B. 19, 502). Salpetrige Säure wandelt das Coniin in Nitrosoconiin (10) um, das mit Phosphorpentoxyd erhitzt in Wasser, Stickstoff und Conylen (11) zerfällt. Mit Jodmethyl vereinigt sich Coniin zu Dimethyleconiiniumjodid (12), das durch Natronlauge in sog. Dimethylconiin  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (13) übergeht (B. 14, 708), von nicht sicher festgestellter Constitution (A. 279, 341). Das sog. Dimethylconiin verbindet sich mit Jodmethyl und das Jodid (14) giebt mit Silberoxyd das sog. Trimethylconyliumoxydhydrat  $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$  (15), das sich bei der Destillation in Wasser, Trimethylamin und Conylen (10) spaltet (I, 93):



**Aufbau des Coniins** (B. 22, 1404). Man geht aus von der Synthese der Trichloressigsäure (I, 270), aus welcher durch Reduction synthetische Essigsäure (I, 239) entsteht. Von dieser gelangt man zum Glycerin (I, 460), das sich in Allylbromid umwandeln lässt. Bromwasserstoff und Allylbromid vereinigen sich zu Trimethylenbromid, letzteres giebt durch Trimethylencyanid, Pentamethylendiamin, aus dem durch Abspaltung von Ammoniak Piperidin entsteht (I, 307). Piperidin lässt sich zu Pyridin oxydiren, dessen Jodmethyladditionsproduct, das Pyridiniumjodid sich bei  $300^\circ$  in  $\alpha$ -Picolin-jodhydrat umwandelt. Picolin giebt mit Paraldehyd auf hohe Temperatur erhitzt  $\alpha$ -Allylpyridin und dieses durch Reduction in actives Coniin.

Aus der Lösung des rechts weinsauren inactiven Coniins scheidet sich zuerst das d-weinsäure d-Coniin aus, das mit Alkalilauge zerlegt ein mit dem natürlichen Coniin identisches Coniin giebt. Da auch die Rechtsweinsäure aus synthetisch dargestellter Traubensäure (I, 504) gewonnen werden kann, so ist die Synthese des Coniins eine vollständige.



d-Coniinchlorhydrat, Schmp. 218°. Nitroso-d-coniin, hellgelbes Oel.  
d-Coniylurethan, Sdep. 245°. Benzoyl-d-coniin, dickes Oel.

Das inactive r- (racemische) oder (d+l)-Coniin und das l-Coniin verhalten sich chemisch und physiologisch wie das d-Coniin. Das [d+l]-Coniin ist auch durch Reduction von  $\alpha$ -Aethylpyridylketon mit Natrium in Alkohol erhalten worden, zunächst entsteht  $\alpha$ -Aethylpyridinalkin,  $\alpha$ -Aethylpyridylcarbinol, Sdep. 213–218° (S. 528), dann  $\alpha$ -Aethylpiperylalkin  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$ , Schmp. 100°, identisch mit Pseudoconhydrin, welches ebenfalls in *Conium maculatum* aufgefunden wurde.

Isoconiin oder Isoconicin s. B. 27, R. 203.

Trigonellin, Nicotinsäurebetain  $\text{CH} \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{---} \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array} \text{N}-\text{CH}_3$ , Schmp. 218°, findet sich im Bockshornsamensamen von *Trigonella faenum graecum* und in sehr geringer Menge neben Cholin im Samen der Erbse, *Pisum sativum*, sowie des Hanfes, *Cannabis sativa*. Wie Jahns bewies, ist das Trigonellin mit dem von Hantzsch synthetisch 1886 dargestellten Nicotinsäurebetain identisch (B. 27, 769).

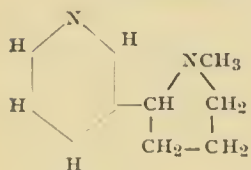
Pilocarpin  $\text{CH} \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3)_3 \\ | \\ \text{CO} \text{---} \text{O} \end{array}$ ,  $[\alpha]_D = +101,6^\circ$ , und Pilocarpidin  $\text{CH} \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH} \text{---} \text{CH} \end{array} \text{N} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  finden sich in den *Jaborandi*blättern von



*Pilocarpus pennatifolius*. Das Pilocarpin ist ein dem Nicotin ähnlich wirkendes Gift (A. 238, 230). Bei Milchkühen erzeugt Pilocarpinjection beträchtliche Vermehrung des Zuckers in der Milch (B. 26, R. 247). Behandelt man Pilocarpin mit Salzsäure oder kocht man es mit Wasser, so geht es theils in Pilocarpidin, theils in  $\beta$ -Pyridin- $\alpha$ -milchsäure (S. 531) und Trimethylamin über, durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  giebt Pilocarpinnitrat  $\beta$ -Pyridintartronsäure, die weiter zu Nicotinsäure oxydirt wird. Die  $\beta$ -Pyridin- $\alpha$ -milchsäure giebt mit  $\text{PBr}_3$ :  $\beta$ -Pyridin- $\alpha$ -brompropionsäure, die mit Trimethylamin bei  $150^\circ$  in Pilocarpidin übergeht. Durch Behandlung des Pilocarpidins mit Jodmethyl und Kali und Oxydation des an den Pyridinstickstoff getretenen Methyls durch  $\text{MnO}_4\text{Ag}$  entsteht Pilocarpin (Hardy und Calmels, B. 19, R. 703; 20, R. 575; vgl. B. 28, 1762).

Cytisin, Ulexin, Sophorin  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ , Schmp.  $152^\circ$ , findet sich in den Samen von *Cytisus Laburnum*, sowie anderer Cytisus-Arten, von *Ulex europaeus* und von *Sophora tomentosa* (B. 23, 3201; 24, 634; 27, R. 509, 884; 28, R. 237).

Nicotin,  $\alpha,\beta$ -Pyridyltetrahydro-n-methylpyrrol (?)  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 =$



Sdep.  $247^\circ$ , spec. Gew. 1,011 ( $15^\circ$ ), linksdrehend (B. 26,

R. 193), findet sich in den Blättern der Tabakspflanze, *Nicotiana tabacum*, je nach der Art in einer Menge von 0,6 bis 8 pct. Im Allgemeinen ist der Nicotingehalt der besseren Tabake geringer als der in den schlechteren Sorten.

Das Nicotin ist leicht löslich in Wasser, es riecht unangenehm, schmeckt brennend und ist ein heftiges Gift.

Das Nicotin wird durch Ferricyankalium, oder besser durch Silberoxyd zu Nicotyrin (2) oder  $\alpha,\beta$ -Pyridyl-n-methylpyrrol (?) oxydirt (B. 27, 2535). Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat oxydiren das Nicotin zu Nicotinsäure (3) oder  $\beta$ -Pyridincarbonsäure (A. 196, 130),  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Oxy nicotin  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$  (B. 28, 456). Durch Reduction mit Natrium in Alkohol wird es in Hexahydronicotin (4) verwandelt (B. 26, 765). Mit Brom und Wasser giebt das Nicotin: Dibromticonin (5) ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , welches durch Barytwasser in Methylamin, Malonsäure (6) und Nicotinsäure gespalten wird (B. 26, 292). Nicotin addirt Benzoylchlorid wahrscheinlich unter Aufspaltung des Pyrrolringes. Aus dem Additionsproduct entsteht mit Salzsäure: Nicotin zurück, während sich mit Natriumalkoholat eine secundäre mit dem Nicotin isomere Base des Metanicotin, Sdep.  $275^\circ$  bis  $278^\circ$  bildet.

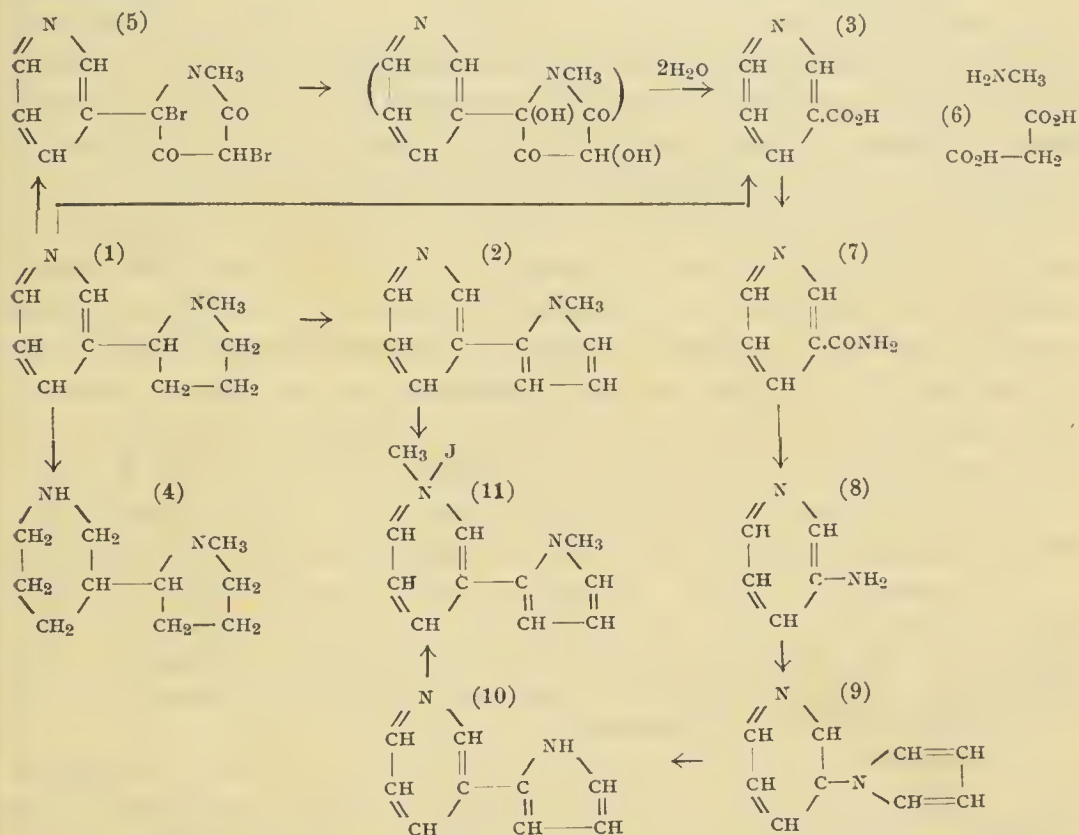
Geschichte: Das Nicotin wurde 1828 von Posselt und Reiman entdeckt. Seine Umwandlungsreactionen wurden seit 1891 von Blau und besonders von Pinner untersucht. Die von dem letzteren aufgestellte Constitutionsformel steht mit dem Verhalten des Nicotins in Einklang und hat 1895 durch Versuche von Amé Pictet und Crépieux, die wahrscheinlich zu einer Synthese des Nicotins führen werden, eine neue Stütze empfangen.

Pictet und Crépieux stellten aus Nicotinsäureamid (7) mit Kaliumhypobromit:  $\beta$ -Amidopyridin (8) dar, das mit Schleimsäure (S. 455)



destilliert N, $\beta$ -Pyridylpyrrol (10) liefert. Durch eine schwach glühende Röhre geleitet lagert sich N, $\beta$ -Pyridylpyrrol in  $\alpha,\beta$ -Pyridylpyrrol um, aus dem mit Jodmethyl wahrscheinlich Nicotyrinjodmethyolat (11) entsteht (B. 28, 1909).

Das folgende Schema giebt eine Uebersicht der Umwandlungsreactionen des Nicotins und der Bildung des Nicotyrynjodmethyates aus Nicotinsäure.

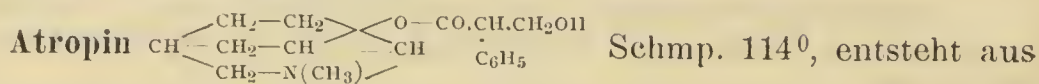


Sparteïn  $C_{15}H_{26}N_2$ , Sdep. 311<sup>0</sup> bildet ein farbloses, dickflüssiges Oel, das im Besenginster *Spartium scoparium* vorkommt. Es ist eine zweisäurige stark narkotisch wirkende Base. Durch Reduction mit Sn und Salzsäure geht es in Dihydrosparteïn  $C_{15}H_{28}N_2$ , durch Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in Mono-, Di- und Trioxysparteïn über. Jodwasserstoff spaltet aus Sparteïn eine Methylgruppe ab (B. **21**, 826). Bei der Destillation mit Zinkstaub wurden Diaethylmethylamin, Pyridin und  $\alpha$ -Picolin erhalten (B. **26**, 3035).

## II. Tropingruppe.

**Solanumbasen.** In manchen Solanumarten finden sich einige einander sehr ähnliche Alkaloïde, von denen die beiden Isomeren: das optisch inactive Atropin, 1833 von Mein, sowie von Geiger und Hesse entdeckt, und das linksdrehende Hyoscyamin die bekanntesten sind. In kleinen Mengen ins Auge gebracht, bewirken sie Pupillenerweiterung und finden daher in der Augenheilkunde als *Mydriatica* Verwendung: Beide Basen finden sich im Bilsenkraut *Hyoscyamus niger* und *albus*, im Stechapfel *Datura stramonium* und der Tollkirsche *Atropa belladonna* und in *Duboisia myo-*

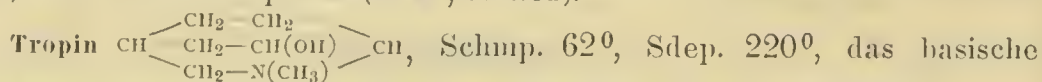
*poroïdes*, neben weniger genau untersuchten Basen: Belladonin (B. 17, 152, 383), Hyoscin, Scopolamin (B. 25, 260), Apootropin (s. u.) (B. 25, R. 573; 26, R. 285).



dem isomeren Hyoscyamin, welches beim Erhitzen auf den Schmp. 108,6° und beim Behandeln mit wässriger oder alkoholischer Natronlauge theilweise in Atropin übergeht (B. 21, 1717, 2777, 3069). Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Barytwasser wird das Atropin in Tropin (s. u.) und Tropasäure oder  $\alpha$ -Phenylhydracrylsäure  $\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 247) gespalten. Umgekehrt entsteht Atropin beim Eindampfen von Tropasäure und Tropin mit verdünnter Salzsäure (Ladenburg). Sowohl das basische als des saure Spaltungsproduct des Atropins enthalten asymmetrischen Kohlenstoff. In der That ist es gelungen, die Tropasäure in ihre optisch activen Componenten zu zerlegen (S. 247) und aus Tropin mit Rechts- und Linkstropasäure: Rechtsatropin, Schmp. 110—120°, und Linksatropin herzustellen (B. 22, 2590), letzteres ist zwar dem linksdrehenden Hyoscyamin sehr ähnlich, aber nicht mit ihm identisch.

Apootropin  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ , Schmp. 60—62°, entsteht auch aus dem Atropin durch Einwirkung von Salpetersäure, synthetisch entsteht es beim Eindampfen von atropasäurem Tropin mit verdünnter Salzsäure. Mit Barytwasser spaltet sich das Apootropin in Tropin und Atropasäure (S. 274) es ist das *Tropein* der Atropasäure.

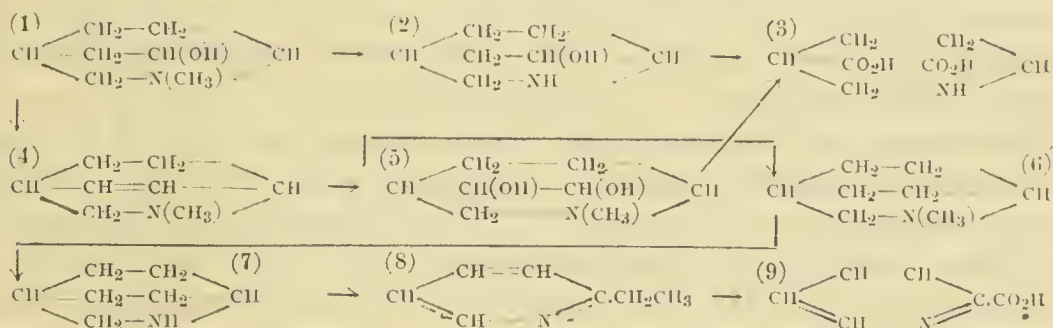
**Tropeine.** In gleicher Weise wie das Tropin mit Tropasäure Atropin bildet, vermag es auch mit anderen Säuren esterartige Verbindungen zu geben, welche Tropeine genannt werden (Ladenburg, Ann. 217, 82, A. 27, R. 202). Unter ihnen ist das aus Tropin und Mandelsäure entstehende Phenylglycolyl-tropein  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_7\text{H}_7\text{O})$ , **Homatropin**, Schmp. 95,5—98,5° genannt, bemerkenswerth, da es wegen seiner weniger lang andauernden mydriatischen Wirkung an Stelle des Atropius in der Form seines Bromhydrates Anwendung findet. Nur diejenigen Tropeine besitzen eine mydriatische Wirkung, deren Säureradical ein alkoholisches Hydroxyl enthält. Lactyltropein, Schmp. 74° (B. 28, R. 492). Benzilotropein (B. 27, R. 202).



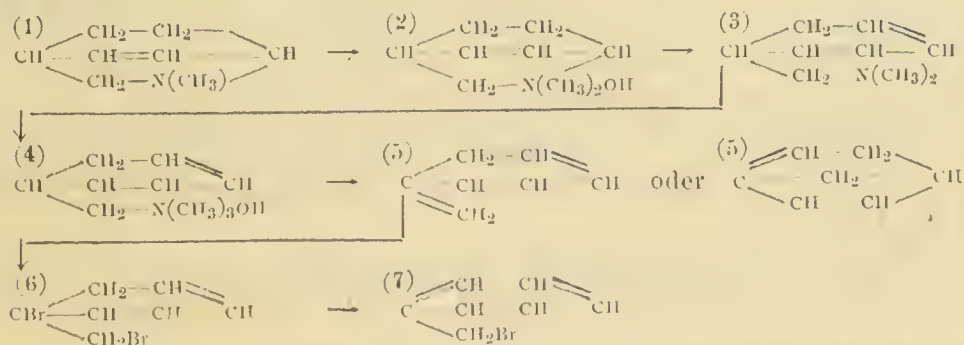
Spaltungsproduct des Atropins, ist nach Merling ein *n*-Methylpiperidin, dessen  $\alpha$ - und  $\beta_1$ -Kohlenstoffatom durch die Gruppe  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-$  verbunden sind, so dass man das Tropin andererseits auch als einen Oxyhexahydrobenzolabkömmling ansehen kann. Das basische Spaltungsproduct des Cocaïns: das Ecgonin (S. 563), ist eine Tropincarbonsäure. Durch diese verwandtschaftlichen Beziehungen wird die in mancher Hinsicht ähnliche Wirkungsweise von Atropin und Cocaïn verständlich. Da das Ecgonin kein Lacton zu bilden vermag, so nimmt Einhorn an, dass in ihm das alkoholisches Hydroxyl am  $\beta$ -Kohlenstoffatom steht, daraus folgt für das Tropin die oben mitgetheilte Formel.

Die Constitution des Tropins ergibt sich im Uebrigen aus seinen Spaltungsreactionen, deren Kenntniss man vorzugsweise Ladenburg und Merling verdankt:

**Abbau des Tropins.** a) *Umwandlung von Tropin in Tropinsäure und in Picolinsäure:* Durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  giebt Tropin (1): Tropigenin (2), mit  $\text{CrO}_3$ : Tropinsäure (3). Eisessig und Salzsäure spalten aus Tropin Wasser ab unter Bildung von Tropidin (4), das mit  $\text{MnO}_4\text{K}$  oxydirt in Dihydroxytropidin (5) übergeht. Letzteres liefert bei weiterer Oxydation (B. 28, 2277) Tropinsäure (3). Reducirt man Tropidin mit Zink und Salzsäure, so geht es in Hydrotropidin (6) über, dessen Chlorhydrat im Salzsäurestrom unter Abspaltung von Chlormethyl: Nordihydrotropidin (7) bildet. Destillirt man Nordihydrotropidin über Zinkstaub, so entsteht  $\alpha$ -Aethylpyridin (8), das bei der Oxydation: Picolinsäure (9) liefert (Ladenburg, B. 20, 1647):



b) *Die Umwandlung des Tropidins in Benzylbromid* (Merling B. 24, 3108, 26, 1060). Tropidin (1) addirt Jodmethyl und tauscht mit feuchtem Silberoxyd behandelt J gegen OH aus unter Bildung von Tropidinmethyllumoniumoxydhydrat (2), das sich beim Kochen mit Wasser in  $\alpha$ -Methyltropidin oder 4,5-Dihydrobenzyltrimethylamin (3) umwandelt.  $\alpha$ -Methyltropidin addirt  $\text{CH}_3\text{J}$  und tauscht mit feuchtem Silberoxyd behandelt J gegen OH aus: es entsteht  $\alpha$ -Methyltropidinmethyllumoniumoxydhydrat (4), das durch Kochen mit Wasser Tropiliden (5) giebt. Tropiliden addirt zwei Bromatome, sein Dibromid (6) zerfällt beim Erhitzen auf  $100^\circ$  in HBr und Benzylbromid (7). Einhorn und Willstätter (A. 280, 96) sehen im Tropiliden ein Dihydrobenzol, in dem zwei in p-Stellung stehende Kohlenstoffatome durch die  $\text{CH}_2$ -Gruppe verknüpft sind ähnlich wie im Campher (S. 324) nach Bredt:



**Aufbau des Tropins:**  $\alpha$ -Methyltropidin oder 4,5-Dihydrobenzyltrimethylamin (1) liefert ein Disalzsäureadditionsproduct: das Hydrochlor- $\alpha$ -me-



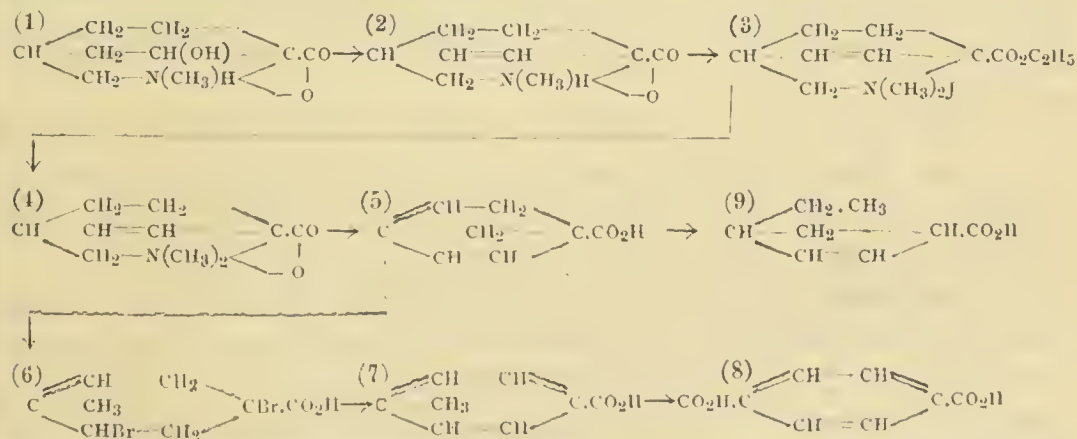


1 Egonin, *Tropincarbonsäure*  $\text{CH} \begin{array}{l} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3) \end{array} \text{C.CO} + \text{H}_2\text{O}$  schmilzt

wasserfrei bei  $205^\circ$  und bildet wie oben erwähnt das basische Spaltungsproduct des l-Cocains. Durch Erwärmen mit Kalilauge geht l-Egonin in d-Egonin, Schmp.  $254^\circ$ , über. Ester, Amide und Nitrile der Egonine s. B. 24, 7; 26, 962.

Anhydroegonin (Constitutionsformel s. d. Schema Formel (2) weiter u.), Schmp.  $234^\circ$ , entsteht durch Kochen von Egoninchlorhydrat mit Phosphorylchlorid (B. 20, 1221). Der Zusammenhang des Egonins mit dem Tropin folgt aus der von Einhorn entdeckten Umwandlung des Anhydroegonins beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $280^\circ$  unter Abspaltung von  $\text{CO}_2$  in Tropidin (B. 23, 1338).

**Abbau des Egonins:** Ueber die Stellung der Carboxylgruppe am Tropidinring des Anhydroegonins, also auch im Egonin selbst giebt die Umwandlung des ersteren in p-Toluylsäure und Terephthalsäure Auskunft (B. 27, 2439). Behandelt man das aus dem Chlorhydrat des Egonins (1) mit  $\text{POCl}_3$  erhaltene Anhydroegonin (2) nach Umwandlung in den Aethylester mit Jodmethyl, so entsteht Anhydroegoninaethylesterjodmethylat (3), das sich mit feuchtem Silberoxyd in Anhydroegoninmethylbetain (4) umwandelt. Durch Kochen mit Alkali entsteht aus letzterem: Dimethylamin und p-Methylen-dihydrobenzoesäure (5), Schmp.  $33^\circ$ , Amid, Schmp.  $125^\circ$ . Durch Addition von  $2\text{HBr}$  geht die p-Methylen-dihydrobenzoesäure in p-Toluylsäuredihydrobromid über (6), das mit Natronlauge gekocht p-Toluylsäure (7) ergibt, deren Oxydationsproduct Terephthalsäure (8) ist. Durch Reduction entsteht aus p-Methylenbenzoesäure *Na* 1,2-4-Aethyleyclopentencarbonsäure (9), Sdep.  $250-523^\circ$ , Amid, Schmp.  $158^\circ$ .



Der p-Methylen-dihydrobenzoesäure läge demnach eine dem Campher (S. 324) ähnliches Ringsystem zu Grund, wenn die oben gegebene Formel richtig ist (A. 280, 96; B. 27, 2439).

### III. Chinolingruppe der Pflanzenalkaloide.

**Chinabasen.** Von verschiedenen, besonders in Bolivia und Peru vorkommenden Cinchonaarten: *Cinchona Calisaya*, *C. lancifolia*, *C. Pitayensis* u. a. *Rubiaceen*, stammt die sog. Chinarinde (*cortex Chinae*) her, die ausser einem Gerbstoff und der *Chinasäure* (S. 297)

eine Reihe von Basen enthält, von denen folgende die wichtigsten sind:



**Chinin**  $CH_3O.C_9H_5N.C_9H_{12}(OH).N.CH_3(?) + 3H_2O$  schmilzt wasserfrei bei  $177^0$  und bildet aus Alkohol und Aether krystallisirt seidenglänzende Nadeln. Es findet sich in der sog. Königsrinde, der gelben Calisayarinde bis zu 2 und 3 pet., reagirt alkalisch, schmeckt bitter und bildet als zweisäurige Basen primäre und secundäre Salze. Das Chinin wurde 1820 von Pelletier und Caventou entdeckt und ist eines unserer werthvollsten Heilmittel, besonders gegen intermittirende Fieber, wie Malaria, Sumpf- und Wechselfieber, ein Antidot gegen manche durch Mikroorganismen veranlasste Infectionen<sup>1)</sup>.

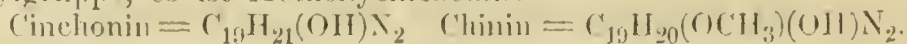
Von diesen Salzen finden namentlich das neutrale Sulfat  $C_{20}H_{24}N_2O_2SO_4H_2 + 8H_2O$  und das primäre HCl-Salz  $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$  in der Medicin Anwendung. Ersteres bildet lange glänzende Nadeln und verwittert an der Luft zu einem weissen Pulver. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure; die Lösung zeigt schön blaue Fluorescenz.

Fügt man zu der Lösung eines Chininsalzes Chlor- oder Bromwasser und dann Ammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, der sich in überschüssigem Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löst. Durch alkoh. Jodlösung wird aus der essigsäuren Lösung des Sulfates  $4Ch. 3SO_4H_2. 2H.J.J_4 + 6H_2O$  gefällt, Herapathit genannt, der in goldglänzenden, smaragdgrünen Tafeln krystallisirt und das Licht ähnlich wie Turmalin polarisirt.

Das Chinin ist ein tertiäres Diamin und bildet mit Methyljodid die Jodide  $C_{20}H_{21}N_2O_2.CH_3J$  und  $C_{20}H_{21}N_2O_2.2CH_3J$ , von denen ersteres beim Kochen mit Kalilauge das sog. Methylchinin  $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$  giebt. Jodaethylverbindungen s. B. **26**, 1968.

**Cinchonin**  $C_9H_8N.C_9H_{12}(OH).N.CH_3$  begleitet das Chinin und findet sich namentlich in der grauen Chinarinde (*Cinchona Huamaco*) und zwar bis 2,5 pet. Es krystallisirt aus Alkohol in weissen Prismen, sublimirt im H-Strom in Nadeln und schmilzt gegen  $250^0$ . Gleich dem Chinin wirkt es fiebertreibend, aber in geringerem Grade.

Das Cinchonin und das Chinin sind gleichartig gebaut, beide enthalten eine Hydroxylgruppe; das Chinin enthält ausserdem noch eine Methoxylgruppe, es ist Methoxycinchonin:



Mit Essigsäureanhydrid erhitzt bilden sie Acetylderivate. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf  $150^0$  wird im Chinin die Methylgruppe unter

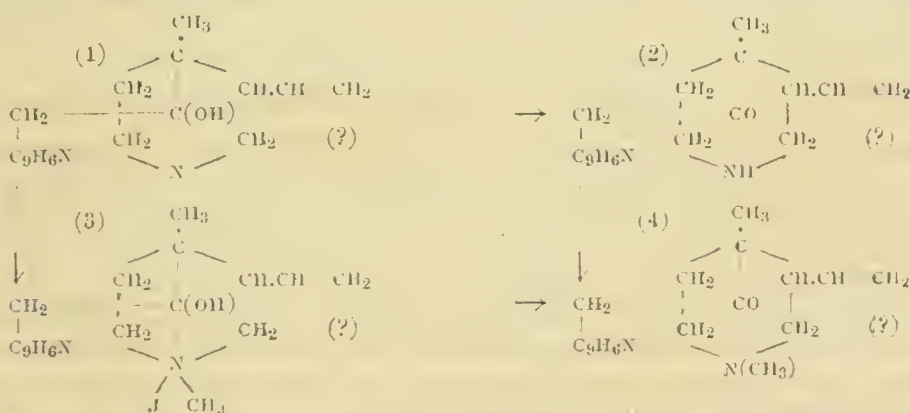
<sup>1)</sup> Grundzüge der Arzneimittellehre von C. Binz, 12. Auflage, 1894, S. 207.



Bildung von Apochinin  $C_{19}H_{20}(OH)_2N_2$  abgespalten. Die beiden Stickstoffatome der beiden Alkaloide sind tertiär.

**Aufspaltung von Cinchonin und Chinin:** Kocht man Cinchonin (1) und Chinin mit Essigsäure, so wird die Bindung des Kohlenstoffatoms, an dem die Hydroxylgruppe steht, mit dem einen Stickstoffatom gelöst, das sich dabei in eine Imidogruppe verwandelt, während die  $C(OH)$ -Gruppe in eine Ketogruppe übergeht. Aus dem Cinchonin entsteht das isomere, bei 58–60° schmelzende Cinchotoxin (2), das ebenso wie das entsprechende Chinotoxin sehr giftig ist, aber keine antipyretischen Eigenschaften mehr besitzt. Das Cinchotoxin giebt ein Methylderivat (4), dessen Jodmethyladditionsprodukt mit dem Jodmethylat des sog. Methyleinchonins identisch zu sein scheint. Das sog. Methyleinchonin wurde durch Addition von Jodmethyl an Cinchonin (3) und Abspaltung von Jodwasserstoff erhalten (B. 13, 2292).

Auf Grund dieser Beobachtungen fassen v. Miller und Rhode (B. 28, 1056) das Cinchonin, das wie weiter unten dargelegt ist, einen Chinolinring enthält, als die durch eine  $CH_2$ -Gruppe vermittelte Verbindung von Chinolin mit einem Piperidinring auf. Das N-Atom des Piperidinrings ist durch die Gruppe  $C(OH)$ , an der die  $CH_2$ -Gruppe steht, mit dem  $\gamma$ -Kohlenstoffatome des Piperidinrings verbunden; ein solcher Ring lässt sich mit dem von Bredt im Campher angenommenen Ring vergleichen.

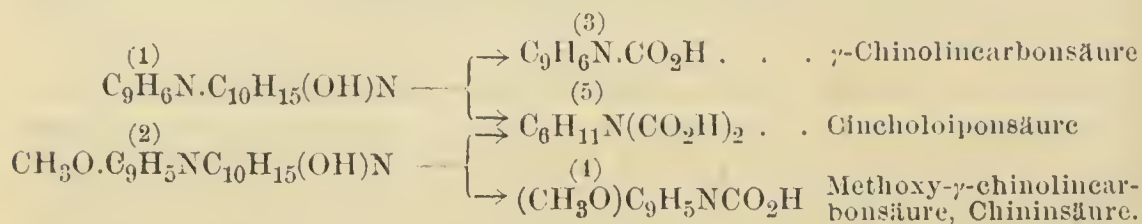


Mit diesen Constitutionsformeln lässt sich die Umwandlung von Cinchonin in Phenylchinolinabkömmlinge nicht ohne Schwierigkeit verstehen.

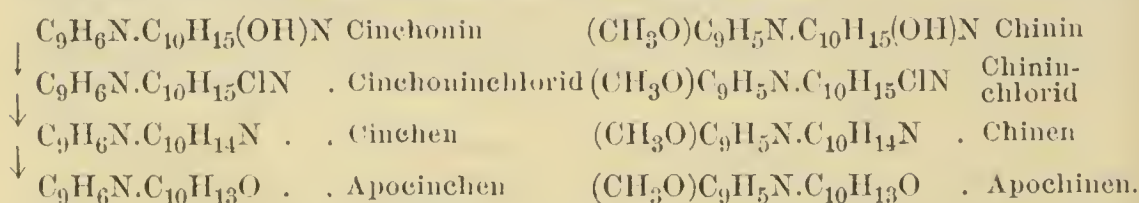
Von den zahlreichen anderen Abbaureaktionen des Cinchonins und des Chinins seien die folgenden hervorgehoben:

**Oxydation von Cinchonin und Chinin:** Cinchonin giebt mit  $MnO_4K$ : Cinchotenin  $C_{18}H_{29}N_2O_3 + 3H_2O$ , Schmp. 197°, eine Oxy-carbonsäure, die sich ebenso zu einem Ketonimid aufspalten lässt, wie das Cinchonin selbst. Bei der Bildung des Cinchotenins unter Auftreten von Ameisensäure geht wahrscheinlich eine Vinylgruppe in Carboxyl über. In Uebereinstimmung damit steht die Addition von 2 Bromatomen an Cinchonin (B. 19, 2856). Durch stärkere Oxydation mit  $MnO_4K$  entstehen aus Cinchonin und Chinin:  $\alpha, \beta, \gamma$ -Pyridintricarbonsäure oder Carbocinchomeronsäure (S. 530). Hieraus folgt, dass Cinchonin und Chinin  $\gamma$ -Chinolinderivate sind. Durch Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure, liefern Cinchonin und Cinchotenin: Cincholoiponsäure (5) (*ζολιός* übrig)  $C_8H_{13}NO_4 + H_2O$ , Schmp. 125–127° n. Z., die wahrscheinlich eine methylierte Piperidindicarbonsäure ist (Skrapn B. 28, 12), mit den beiden Carboxylgruppen an benachbarten

C-Atomen. Die Cincholoiponsäure (5) tritt auch bei Anwendung von Chromsäure unter den Oxydationsproducten des Chinins neben Chininsäure, einer Methoxy- $\gamma$ -chinolincarbonsäure, auf. Oxydirt man Cinchonin (1) und Chinin (2) mit Salpetersäure, so liefert ersteres:  $\gamma$ -Chinolincarbonsäure (3) letzteres: p-Methoxy- $\gamma$ -chinolincarbonsäure oder Chininsäure (4), sowie Cinchomeronsäure oder  $\beta,\gamma$ -Pyridindicarbonsäure (S. 529).

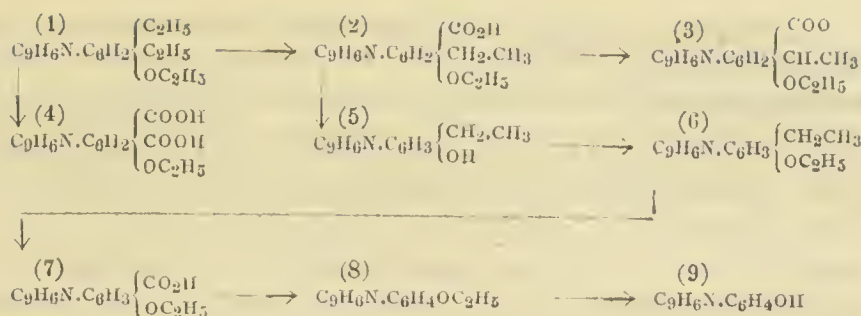


**Abbau von Cinchonin- und Chininchlorid:** Behandelt man Cinchonin und Chinin mit  $\text{PCl}_5$ , so entstehen *Cinchoninchlorid* und *Chininchlorid*, welche mit alkoholischem Kali gekocht *Cinchen* und *Chinen* geben. Letztere Verbindungen bilden beim Erhitzen mit conc. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure auf  $190^\circ$  durch Abspaltung von Ammoniak und Aufnahme von Wasser: *Apocinchen* und *Apochinen*.

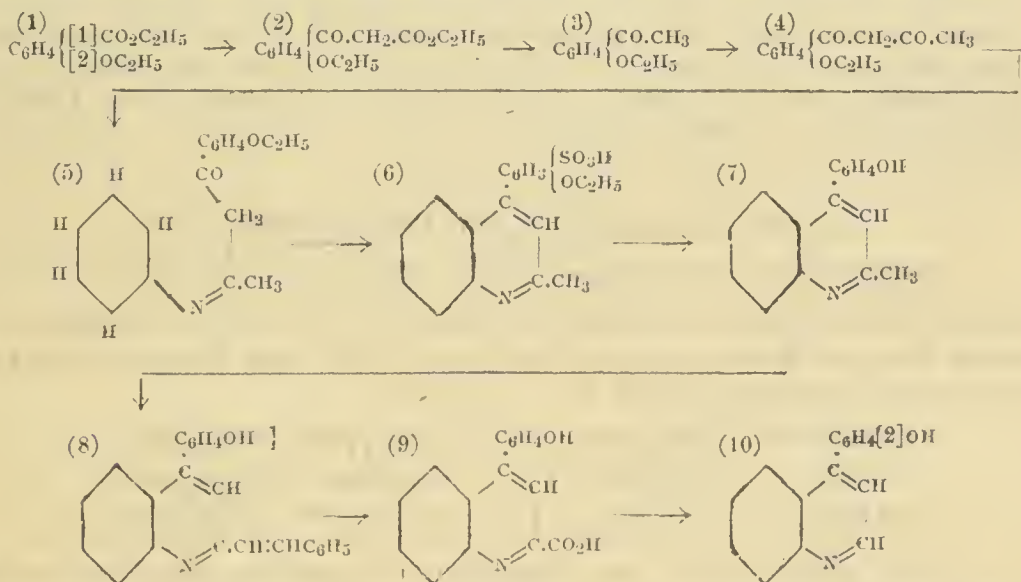


Apochinen geht mit Chlorzinkammoniak auf  $250^\circ$  erhitzt in Amidoapocinchen über, aus dem man durch Vermittlung der Diazoverbindung Apocinchen selbst erhält. Da sich auch Cinchonidin in Cinchen, und Conchinin in Chinen umwandeln lassen, so leiten sich die vier Chinaalkaloide: Cinchonin, Chinin, Cinchonidin und Conchinin vom Cinchen ab (Königs B. 27, 903). Cinchonidin und Cinchonin, Conchinin und Chinin würden sich demnach nur dadurch voneinander unterscheiden, dass die durch  $\text{PCl}_5$  ersetzbare Hydroxylgruppe in Conchinidin und Conchinin an das Kohlenstoffatom getreten ist, das sich mit der  $\text{C}(\text{OH})$ -Gruppe im Cinchonin und Chinin in Verbindung befindet. Sind die v. Miller-Rhode'schen Formeln begründet, so sollte alsdann eine Aufspaltung von Cinchonidin und Conchinin mit Essigsäure zu einem Keton nicht mehr stattfinden.

**Abbau des Apocinchens zu  $\gamma$ ,o-Oxyphenylchinolin:** Das Apocinchen ist ein Phenol, sein Aethyläther (1) lässt sich schrittweise oxydiren zu *Aethylapocinchensäure* (2), dem Lacton der *Aethylapocinchenoxysäure* (3) und *Chinolinphenetoldicarbonsäure* (4), die sehr leicht ein inneres Anhydrid bildet, also die  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen in o-Stellung enthält. Die Aethylapocinchensäure spaltet mit concentrirter Bromwasserstoffsäure gekocht  $\text{CO}_2$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  ab, indem sie in *Homoapocinchen* (5) übergeht, das *Aethylhomoapocinchen* (6) wird von  $\text{MnO}_2$  und Schwefelsäure zu *Aethylhomoapocinchensäure* (7) oxydirt. Erhitzt man aethylhomoapocinchensaures Silber, so entsteht  $\gamma$ -Chinolinphenetol (8), welches mit Bromwasserstoffsäure das  $\gamma$ -Chinolinphenol (9) selbst liefert. Das Apocinchen ist daher sehr wahrscheinlich  $\gamma$ ,2-Oxy-3,4-diaethylphenylchinolin und das Apochinen demgemäss  $\gamma$ ,2-Oxy-3,4-diaethylphenylmethoxychinolin.



**Aufbau des  $\gamma$ ,o-Oxyphenylchinolins** identisch mit dem  $\gamma$ -Chinolin-phenol aus Apocinchen. Diese Synthese setzt die Synthese der Salicylsäure voraus. *Salicylsäurediäthylester* (1), Essigester und Natrium geben *o-Aethoxybenzoylessigester* (2), der durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in *o-Aethoxyacetophenon* (3) übergeht. Letzteres wird bei der Behandlung mit Essigester und trockenem Natriunaethylat zu *o-Aethoxybenzoylaceton* (4), aus dem beim Erwärmen mit Essigsäure und Anilin *o-Aethoxybenzoylacetonmonanilid* (5) entsteht. Behandelt man das Anilid mit conc. Schwefelsäure, so condensirt es sich zu  $\gamma$ ,o-Aethoxyphenylsulfosäurechinaldin (6). Durch Kochen der Sulfosäure mit conc. Bromwasserstoffsäure wird das  $\gamma$ ,o-Oxyphenylchinaldin (7) erhalten, dessen *Benzylidenverbindung* (8) mit Kaliumpermanganat zu  $\gamma$ ,o-Oxyphenylchinaldinsäure (9) oxydirt wird. Bei 250° spaltet sich die  $\gamma$ ,o-Oxyphenylchinaldinsäure in CO<sub>2</sub> und  $\gamma$ ,o-Oxyphenylchinolin (10) identisch mit dem  $\gamma$ -Phenolchinolin aus Apocinchen (Besthorn und Jaeglé, B. 27, 3035).



Spaltung durch Kali. Durch Schmelzen mit Alkalien entsteht aus Cinchonin: Chinolin und Lepidin (S. 538), aus Chinin: Methoxychinolin und p-Methoxylepudin, Schmp. 216–218° (B. 23, 2675).

Spaltung durch Phosphorsäure: Erhitzt man Cinchen und Chinen mit Phosphorsäurelösung auf 170–180°, so liefern beide dasselbe Spaltungsproduct: *Merochinen* C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (u<sup>9</sup>/<sub>10</sub> Theil), das bei der Oxydation Cincholoiponsäure (s. d.) giebt (Königs B. 28, 1986) und wahrscheinlich an Stelle der  $\beta$ -Carboxylgruppe der Cincholoiponsäure eine Vinylgruppe



enthält. Aus Cinchen entsteht ausserdem Lepidin und aus Chinen p-Methoxyepidin (B. 23, 2669).

**Strychnosbasen.** In den Krähenaugen oder Brechnüssen, den Samen von *Strychnos nux vomica* und den Ignatiusbohnen, den Samen von *Strychnos Ignatii*, finden sich zwei sehr giftige Basen von unbekannter Constitution, das Strychnin und das Brucin (1818 und 1819 von Pelletier und Caventon entdeckt).

**Strychnin**  $C_{21}H_{22}N_2O_2$ , Schmp.  $284^0$ , Sdep.  $270^0$  (5 mm) (B. 19, R. 30), linksdrehend, reagirt alkalisch, schmeckt äusserst bitter und erregt Starrkrampf. Seine nächsten Umwandlungsproducte sprechen dafür, dass das eine Stickstoffatom einem hydrirten Chinolin- oder Indolring angehört und seinen basischen Charakter durch Verbindung mit einer CO-Gruppe eingeüsst hat. Durch schrittweise Oxydation mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure geht das Strychnin neben Pikrinsäure in eine Säure  $C_{10}H_5N_6O_8$  über, die beim Erhitzen mit Wasser  $CO_2$  abspaltet und wahrscheinlich ein Dinitrodioxychinolin  $C_9H_3N(NO_2)_2(OH)_2$  giebt (Tafel B. 26, 333).

**Brucin**  $C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4H_2O$  schmilzt wasserfrei bei  $178^0$ , linksdrehend, wirkt ähnlich aber schwächer als Strychnin. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert das Brucin neben Lutidinen und Collidinen: Tetrahydrochinolin (B. 18, R. 73; 20, 460, 813) In conc. Salpetersäure löst es sich mit rother Farbe, welche beim Erwärmen in Gelb und nach Zusatz von Zinnchlorür in Violett übergeht.

Veratrumalkaloide finden sich neben Veratrumsäure (S. 221) in der weissen Niesswurzel von *Veratrum album* und im Sabadillsamen, *Veratrum sabadilla*. Das krystallisirte Veratrin (B. 26, R. 284) oder Cevadin  $C_{32}H_{49}NO_9$  schmilzt bei  $202^0$ , löst sich in conc.  $SO_4H_2$  mit gelber Farbe, die allmählich blutroth wird. Durch trockne Destillation von Veratrin entsteht  $\beta$ -Picolin (B. 23, 2707).

#### IV. Isochinolingroupe der Pflanzenalkaloide.

**Opiumbasen.** Im Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der grünen Samenkapseln des Mohns, *Papaver somniferum*, finden sich neben Meconinsäure und Meconin (S. 235) eine Reihe von Basen, von denen erwähnt seien:

Morphin	$C_{17}H_{19}NO_3$	Papaverin	$C_{20}H_{21}NO_4$
Codein .	$C_{18}H_{21}NO_3$	Narcotin .	$C_{22}H_{23}NO_7$
Thebain	$C_{19}H_{21}NO_3$	Narcein .	$C_{23}H_{29}NO_9$

Die Constitution von *Papaverin*, *Narcotin* und *Narcein* ist aufgeklärt. Weniger sicher ist die Natur der Hauptbase des Opiums: des Morphins erkannt, das wie es scheint nicht zu den Isochinolinabkömmlingen gehört, aber im Zusammenhang mit den anderen Opiumbasen abgehandelt wird, deren medicinisch wichtigste es ist.

**Morphin**  $C_{17}H_{17}(OH)_2NO + H_2O$  krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, schmeckt bitter und wirkt in geringen Mengen schlafferregend. Es reagirt alkalisch und stellt eine tertiäre ein-

säurige Base dar. Sein officinelles HCl-Salz  $C_{17}H_{19}NO_3 \cdot HCl + 3H_2O$ , *Morphinum hydrochloricum*, bildet seideglänzende feine Nadeln, findet vielfache Anwendung als schmerzstillendes, schlafferregendes Mittel.

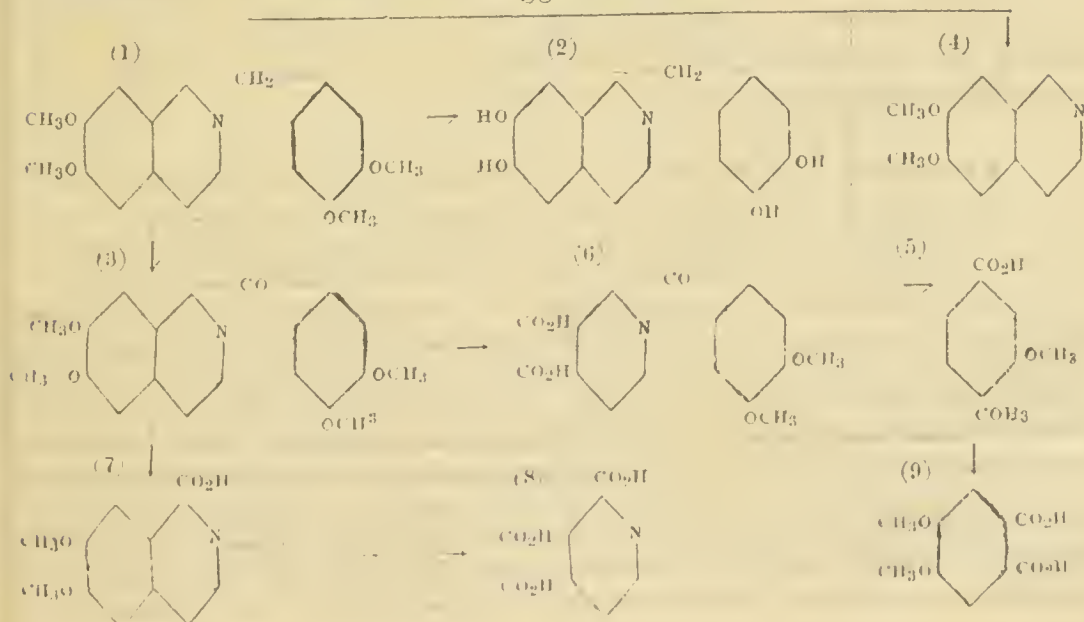
Die Lösungen des Morphins und seiner Salze werden durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt; die Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch wenig Salpetersäure blutroth gefärbt. Morphin enthält zwei Hydroxyle, verhält sich wie ein zweiwerthiges Phenol, löst sich in Kalilauge und bildet Alkyl- und Säurederivate. Bei einigen Reactionen, die indessen hohe Temperaturen erfordern, liefert das Morphin: Phenanthren und Phenanthren-derivate neben Oxaethylendimethylamin (vgl. I, 303) (A. 210, 396; B. 15, 1484, 2179; 22, 1113; 26, R. 494).

Apomorphin  $C_{17}H_{17}NO_2$  entsteht unter Abspaltung von  $H_2O$  aus Morphin beim Erhitzen mit conc. HCl-Säure auf  $140-150^\circ$ . Sein Chlorhydrat: *Apomorphinum hydrochloricum* findet als die Schleimabsonderung beförderndes Mittel Verwendung.

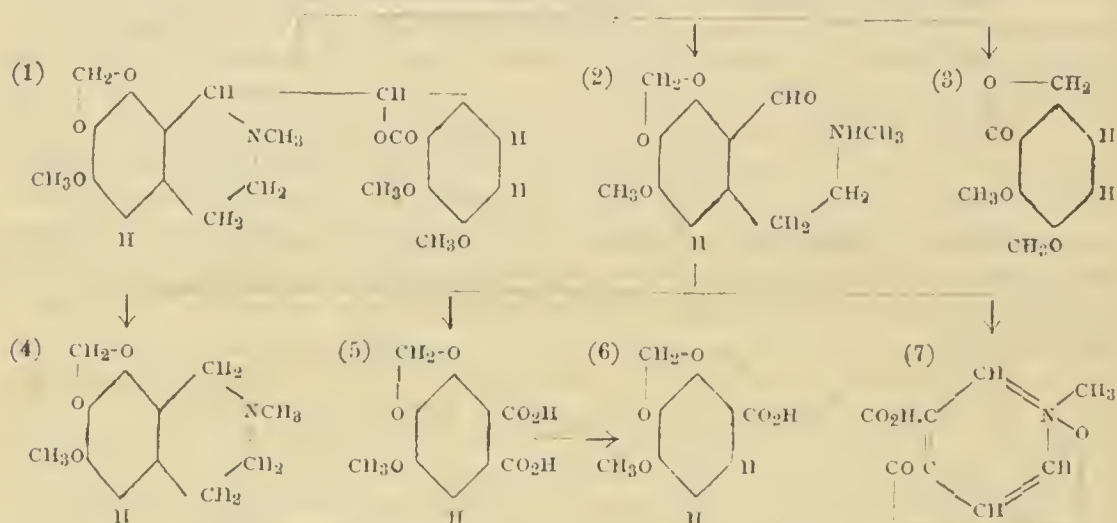
Codein, *Methylmorphin*  $C_{17}H_{17}(OCH_3)(OH)NO$ , Schmp.  $150^\circ$ , ist im Opium enthalten und kann aus Morphin durch Erhitzen mit Kalihydrat und Methyljodid erhalten werden (B. 19, 794). Apocodein, wie Apomorphin aus Morphin.

Thebain  $C_{19}H_{23}NO_3 = C_{17}H_{17}(O \cdot CH_3)_2NO$  bildet silberglänzende Tafeln und schmilzt bei  $193^\circ$ . Mit conc. Salzsäure erhitzt zerfällt es in  $2CH_3Cl$  und eine mit Morphin isomere Base, Morphothebain, die bei  $180^\circ$  schmilzt (B. 27, 2961).

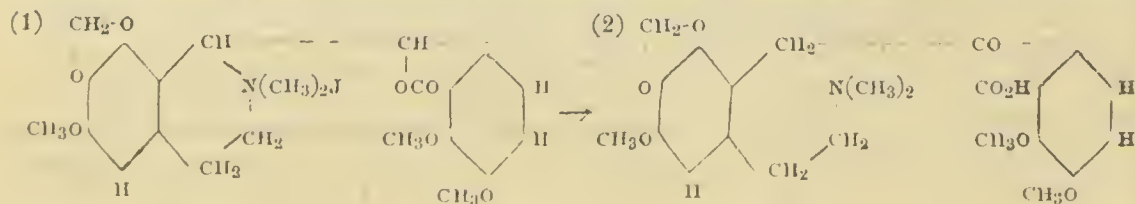
**Papaverin** (1), *Tetramethoxybenzylisochinolin*  $C_{20}H_{21}NO_4$ , Schmp.  $148^\circ$ . Seine Constitution folgt aus seinen Spaltungen: HJ-Säure spaltet  $4CH_3J$  ab, es entsteht Papaverolin (2).  $MnO_4K$  verwandelt das Papaverin in Papaveraldin (3) oder Tetramethoxybenzoylisochinolin. Durch schmelzendes KOH wird Papaverin gespalten in Dimethoxyisochinolin (4) und Veratrumsäure (5) (S. 221). Durch Oxydation von Papaveraldin entstehen Papaverinsäure,  $\alpha$ -Dimethoxybenzoyl-pyridin- $\beta, \gamma$ -dicarbonsäure (6), *Dimethoxyisochinolinecarbonsäure* (7),  $\alpha, \beta, \gamma$ -Pyridintricarbonsäure (8) und *Meta-hemipinsäure* (9) (G. Goldschmidt, B. 21, R. 650), vgl. das folgende Schema, in dessen Formeln die an den Ringen stehenden Wasserstoffatome der besseren Uebersicht halber weggelassen sind:



**Narcotin** (1), *Mekoninhydrocotarnin*  $C_{22}H_{23}NO_7$ , Schmp.  $176^{\circ}$ , wird von Morphin durch Kalilauge, in der es unlöslich ist getrennt (1817 Robiquet), durch kochendes Wasser wird es in Cotarnin (2), Schmp.  $100^{\circ}$  (1844 Wöhler, A. 50, 1), einen Amidoaldehyd, und Mekonin (S. 229) (3) gespalten, letzteres wird durch Oxydation in Opiansäure (S. 231) und Hemipiansäure (S. 235) verwandelt. Das Cotarnin ist ein Aldehyd, mit Säuren bildet es Salze unter Abspaltung von Wasser und Schluss des Isochinolinringes. Durch Reduction von Cotarnin entsteht Hydrocotarnin (4), durch Oxydation mit  $MnO_4K$ : Cotarnsäure (5) eine Methylmethylen-trioxybenzoldicarbonsäure, die durch Erhitzen mit Salzsäure Methylmethylen-gallussäure (6), mit Jodwasserstoff Gallussäure liefert (W. Roser, A. 272, 221) mit Salpetersäure oxydirt geht Cotarnin in Apophyllensäure (7) über:



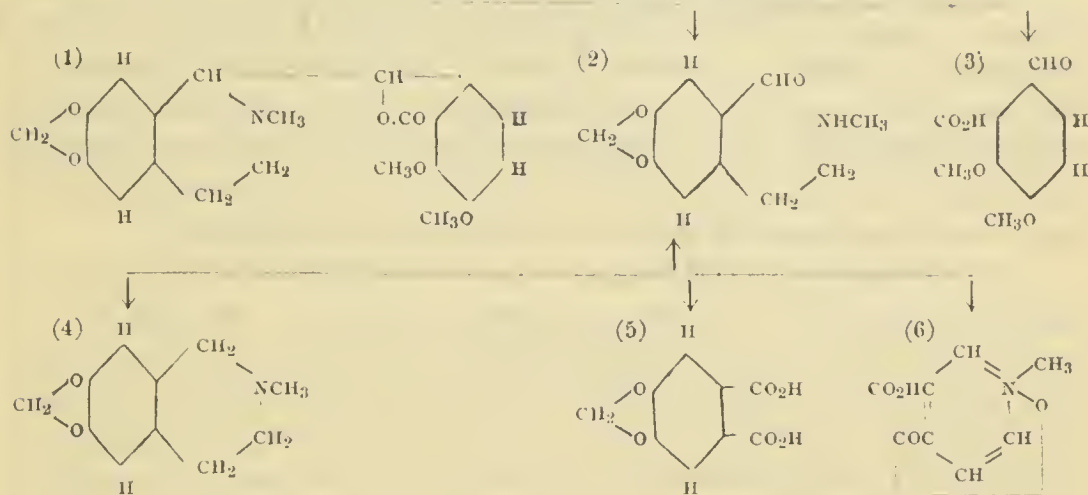
**Narcein** (2)  $C_{23}H_{27}NO_8 + 3H_2O$ , Schmp.  $170^{\circ}$ , wasserfrei, Schmp.,  $140-145^{\circ}$ , findet sich neben dem Narcotin im Opium und entsteht aus Narcotin durch Behandlung des Jodmethylates (1) mit Kalilauge (A. 286, 248):



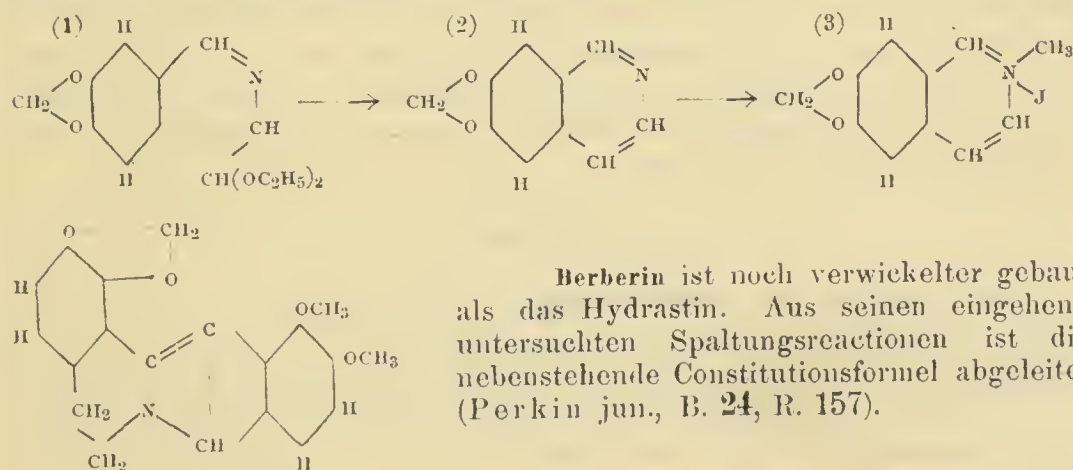
**Hydrastin** (1)  $C_{21}H_{21}NO_6$ , Schmp.  $132^{\circ}$ ,  $[\alpha]_D = -67^{\circ}$  in Chloroform (1851 Durand) findet sich neben Berberin  $C_{20}H_{17}NO_4 = 5\frac{1}{2}H_2O$ , Schmp.  $120^{\circ}$ , in der Wurzel von *Hydrastis canadensis*, einer nordamerikanischen zu den Ranunculaceen gehörigen Pflanze. Das Hydrastin ist ähnlich gebaut wie das Narcotin. Es zerfällt bei der Behandlung mit oxydirenden Mitteln in Opiansäure (3) (S. 231) und Hydrastinin (2), Schmp.  $116^{\circ}$ , den Träger der Wirkung des zu ähnlichen Zwecken wie das Mutterkorn benutzten Hydrastins. Das Hydrastinin ist wie das Cotarnin ein Aldehyd. Durch Reduction geht Hydrastinin in den entsprechenden Alkohol über, der sofort unter Abspaltung von Wasser Hydrohydrastinin (1) Bz2,3-Methylenedioxytetrahydroisochinolin giebt. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat giebt das Hydrastinin Hydrastininsäure, die sich mit Salpetersäure in das Methylimid der Hydrastsäure (5) oder Normetahemipinmethylenäthersäure verwandelt. Hydrastinin selbst wird durch Salpetersäure, wie Cotarnin, zu



Apophyllensäure (6) oxydirt. In den Salzen des Cotamins und Hydrastins ist der Isochinolinring vorhanden, die Salzbildung erfolgt unter Wasserabspaltung (W. Roser, A. 249, 172; Freund, A. 271, 311):



Die Synthese gelang auf folgendem Weg: Piperonalacetalamin (1) condensirt sich mit conc. Schwefelsäure zu Bz2,3-Methylenedioxyisochinolin, Schmp. 124°, Sdep. 215° (50 mm), das durch Reduction seines bei 244° schmelzenden Jodmethylates (3) mit Zinn und Salzsäure in Hydrohydrastinin (s. o.), Schmp. 60–61°, übergeht. Letzteres wandelt sich mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Hydrastinin um (Fritsch, A. 286, 18):



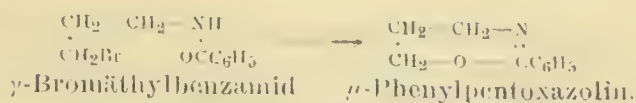
Berberin ist noch verwickelter gebaut als das Hydrastin. Aus seinen eingehend untersuchten Spaltungsreactionen ist die nebenstehende Constitutionsformel abgeleitet (Perkin jun., B. 24, R. 157).

## B. Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe.

### Azine.

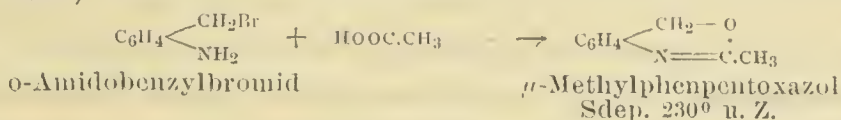
Polyheteroatomige sechsgliedrige Ringe, welche Sauerstoff und Schwefel als Ringglieder enthalten, finden sich in einer Reihe von Substanzen, die im Anschluss an verwandte Körper schon besprochen wurden. Ringe die aus 4 C- u. 2 O-Atomen gebildet werden, liegen in den Dialkylenäthern vor, wie *Diaethylenoxyd* (I, 293), ferner in den Anhydriden von  $\alpha$ -Oxysäuren, wie *Glycolid*, *Diglycolsäureanhydrid* (I, 333, 334), 2 S-Atome enthält der sechsgliedrige Ring des *Dialthylendisulfids* (I, 298), 3 O-Atome oder 3 S-Atome: die polymeren Aldehyde und die Thioaldehyde.





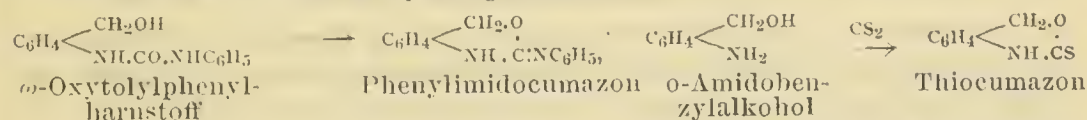
$\mu$ -Amidobrompentoxazolin, *Brompropylen- $\gamma$ -harnstoff*  $\begin{array}{c} \text{B} \text{H} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{N} \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{C} - \text{O} - \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$   
aus  $\beta$ - $\gamma$ -Dibrompropylharnstoff (B. 24, 4253).

II. Derivate des Benzometoxazins oder Phenpentoxazolins bilden sich aus o-Amidobenzylhalogeniden (S. 170) mit Säureanhydriden (B. 27, 3515):



Hierher gehören auch die sog. Cumazonsäuren (S. 229 u. B. 16, 2585) wie  $\mu$ -Methylcumazonsäure, *Benzotrimethylmetoxazin*  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ , Schmp. 218<sup>0</sup>,  $\mu$ -Phenylcumazonsäure, *Benzodimethyl- $\mu$ -phenylmetoxazin*  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{O} \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ , Schmp. 220<sup>0</sup>, welche aus 3-Amido-4-oxypentylbenzoesäure mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung gewonnen werden.

Abkömmlinge des Dihydrobenzometoxazins sind die Imido- und Thiocumazone; die ersteren werden aus den Harnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols (S. 170) durch H<sub>2</sub>O-Abspaltung, die letzteren durch Einwirkung von CS<sub>2</sub> auf die alkoholische Lösung von o-Amidobenzylalkohol und ähnlichen Körpern gewonnen:



Imidocumazone sind isomer mit den Ketotetrahydrochinazolinen (S. 582) und gehen beim Erwärmen mit aromatischen Amine in Chinazolin-derivate (S. 583) über, indem das O-Glied durch NR ersetzt wird; ebenso verhalten sich die Thiocumazone (B. 27, 2424):

Phenylimidocumazon, *Benzodihydrometoxazin*  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}:(\text{NC}_6\text{H}_5)$ , Schmp. 146<sup>0</sup> (B. 22, 2938), giebt mit Säuren beständige Salze, mit Carbonsäureanhydriden und -chloriden liefert es Additionsprodukte. *Thiocumazon*, *Benzodihydrothiometoxazin*  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}:\text{S}$ , Schmp. 142<sup>0</sup>, ist eine Säure und bildet ein schwer lösliches Kaliumsalz (B. 25, 2979; 27, 1866).

C. Paroxazine  $\begin{array}{c} \beta \quad \alpha \\ \text{N} - \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} - \text{O} \\ \beta \quad \alpha \end{array}$ : I. Von dem einfachen Kern sind nur ge-

sättigte Abkömmlinge bekannt. Tetrahydroparoxazine sind das *Morpholin*  $\begin{array}{c} \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \end{array}$  (I, 304) und dessen Alkylderivate. *n*-Benzylmorpholin  $\text{C}_4\text{H}_8\text{ON}(\text{C}_7\text{H}_7)$  entsteht aus Chloräthylbenzylamin beim Erhitzen mit Schwefelsäure (B. 24, R. 821). Diketotetrahydroparoxazine sind *Diglycolsäureimid*  $\text{O}(\text{CH}_2\text{CO})_2\text{NH}$  (I, 344) und die Derivate des isomeren *Diglycolamidsäureanhydrids*  $\text{O}(\text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2\text{NH}$  (B. 25, 2272).

II. Vom Benzoparoxazin leiten sich ab:  $\beta$ -Phenylbenzoparoxazin  $\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ , Schmp. 103<sup>0</sup>, welches durch Reduction von o-Nitrophenol-

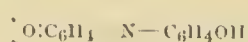


phenacyläther  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OCH}_2\text{COC}_6\text{H}_5)_{\text{NO}_2}$  entsteht (B. 23, 172); Benzomorpholin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OCH}_2)_2$ , Sdp. 268°, welches aus o-Oxaethylamidophenol (S. 141) gewonnen wird, und Benzoketomorpholin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{OCH}_2)_2$ , durch Reduction von Glycol-o-nitrophenyläthersäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_2\text{COOH}$  (B. 20, 1943) dargestellt.

III. Reicher entwickelt ist die Gruppe des Dibenzoparoxazins oder Phenoxazins, Benzonaphto- und Dinaphtoparoxazins, zu welcher eine Reihe wichtiger Farbstoffe gehören:

**Phenoxazin**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})_{\text{NH}}\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 148°, entsteht durch Erhitzen von o-Amidophenol mit Brenzcatechin (S. 148).

Die Farbstoffe der Phenoxazinreihe enthalten Chinonbindungen (S. 155). Sie können auch aufgefasst werden als Chinonanile, Indophenole oder Indamine (S. 163), in denen die beiden Kerne noch durch ein O-Atom, in Orthostellung zum tertiären Stickstoff, verbunden sind:



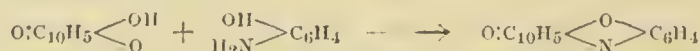
Indophenol



Oxyphenoxazon (Resorufin).

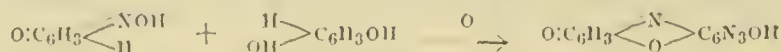
Je nachdem Chinonmonimid- oder Chinondimimderivate vorliegen, unterscheidet man die Grundkörper der Phenoxazinfarbstoffe als Phenoxazone oder Phenoxazine (B. 25, 2995).

Oxazone und Oxazine entstehen 1) aus o-Oxychinonen und o-Oxychinonimiden durch Condensation mit o-Amidophenolen; es eignen sich hauptsächlich die Oxy-p-chinone der Naphtalinreihe zu diesen Condensationen (B. 26, 2375; 28, 353):



α,o-Oxynaphtochinon o-Amidophenol Naphtophenoxazon.

2) Durch Condensation von Chinondichlorimiden, Nitrosophenolen und Nitrosodimethylanilin mit mehrwerthigen Phenolen und tertiären Amidophenolen entstehen Oxy- und Amidoderivate der Phenoxazone und Phenoxazine, die eigentlichen Farbstoffe:



Nitrosophenol

Resorcin

Oxyphenoxazon.

Naphtophenoxazon  $\text{O}=\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 192°, Naphtophenoxazin  $\text{NH}:\text{C}_{10}\text{H}_5(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 243°, aus Oxynaphtochinonimid (S. 404) mit o-Amidophenol.

**Resorufin**, Oxydiphenoxazon  $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$  bildet sich durch Einwirkung  $\text{N}_2\text{O}_3$  haltiger Salpetersäure auf eine ätherische Lösung von Resorcin (S. 148), (Weselsky A. 162, 273), ferner aus Nitrosoresorcin mit Resorcin (B. 24, 3366). Als Zwischenproduct tritt das sog. Resazurin  $\text{O}:\text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{N}(\text{NO}) \text{---} \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})$  auf. Die Lösungen des Resorufins in Alkalien sind rosenroth mit prachtvoll zimberrother Fluorescenz. **Orcin** entsteht wie Resorufin aus Orcin (S. 149). **Gallocyanin**, *Dimethylamidooxyphen-*

*oxazoncarbonsäure*  $N(CH_3)_2C_6H_3(NO)C_6H(OH)(COOH):O$  entsteht aus Gallussäure (S. 223) mit Nitrosodimethylanilin und bildet mit Beizen, namentlich Chromoxyd, violette beständige *Lacke* (Kattundruckerei). *Chloroxydiphenoxazon*  $C_6H_4(NO)C_6HCl(OH):O$ , Schmp.  $235^0$  u. Z. aus p-Dioxychlorchinon mit Amidophenol (B. **26**, 2375).

*Dimethylnaphtophenoxazinchlorid*  $C_{10}H_6(NO)C_6H_3:N(CH_3)_2Cl$ , aus  $\beta$ -Naphthol mit Nitrosodimethylanilin, ist das sog. Naphtholblau, das mit Tannin gebeizte Baumwolle violettblau färbt (B. **23**, 2247). Ein Amido-derivat des Naphtholblau ist das Nilblau, ein Anilinderivat: das *Cyanamin*.

Durch Oxydation von o-Amidophenol entsteht Oxyphenoxazin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C_6H_2 \begin{smallmatrix} OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix}$ , welches sich mit einem weiteren Mol. Amidophenol zu *Triphenioxazin*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} C_6H_2 \begin{smallmatrix} O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{smallmatrix} C_6H_4$  condensirt (S. 141; B. **23**, 182; **27**, 2784).

## 2. Thiazine.

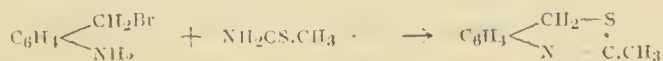
**A. Orthothiazine:**  $\begin{smallmatrix} C-C-N \\ | \quad | \quad | \\ C-C-S \end{smallmatrix}$  sind bisher nicht bekannt geworden.

**B. Vom Metathiazin**  $\begin{smallmatrix} (a) \quad C-C-N \\ | \quad | \quad | \\ C-C-S \end{smallmatrix}$  leiten sich **I.** die den Pentoxazolen (S. 572) entsprechenden *Penthiazoline* ab.

*$\mu$ -Phenylpenthiazolin*  $\begin{smallmatrix} CH_2-CH_2-N \\ | \quad | \quad | \\ CH_2-S- \quad \quad \quad \dot{C}C_6H_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $45^0$  entsteht aus Thiobenzamid (S. 195) mit Trimethylenchlorobromid (B. **26**, 1077).

*Diketopenthiazolldin, Sinapnaproptonsäure*  $\begin{smallmatrix} CH_2-CO-NH \\ | \quad | \quad | \\ CH_2-S \quad \quad \quad \dot{C}O \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $159^0$ , wird aus Xanthogenamid mit  $\beta$ -Jodpropionsäure gewonnen (B. **24**, 3848).

**II.** Derivate des Benzometathiazins oder Phenpenthiazols entstehen aus o-Amidobenzylhalogeniden mit Carbonsäurethiamiden (vgl. S. 171 u. 195) (B. **27**, 3519):



*$\mu$ -Methylphenpenthiazol*, Schmp.  $46^0$ , entsteht auch aus  $\mu$ -Methylphenpentoxazol mit  $P_2S_5$  und ebenso aus o-Acetylamidobenzylalkohol, sowie aus o-Acetylamidobenzylsulfid mit  $PCl_5$ .

Es gehören ferner hierher die den Imido- und Thiocumazonen (S. 573) entsprechenden Imido- und Thiocumothiazone, welche, jenen ähnlich, aus Thioharnstoffderivaten des o-Amidobenzylalkohols bez. aus Amidobenzylalkoholen mit  $CS_2$  und alkohol. Kali entstehen (S. 170):

*Thiocumothiazon, Benzodihydrothiothiazin*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH-CS \\ | \quad \quad \quad \dot{S} \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $166^0$ , ist eine Säure; beim Kochen mit Anilin giebt es n-Phenylthiotetrahydrochinazolin (vgl. S. 573 u. 583). *Phenylimidocumothiazon, Benzodihydrothiazinanil*  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH-C.NC_6H_5 \\ | \quad \quad \quad \dot{S} \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $197^0$ , aus o-Oxytolylphenylthioharnstoff durch Wasserabspaltung (B. **22**, 2933; **27**, 2429).

**C.** Der Ring des *Parathiazins*  $\begin{smallmatrix} C \quad N-N \\ | \quad | \quad | \\ C \quad S \quad C \end{smallmatrix}$  ist enthalten im Di-benzo- und Dinaphtoparathiazin oder Thiodiphenylamin (S. 65) und Thiodinaphtylamin (S. 393). Das Thiodiphenylamin entspricht dem Phenoxazin oder Dibenzoparoxazin (S. 574) und ist

gleich diesem die Muttersubstanz einer Reihe wichtiger Farbstoffe, zu denen das werthvolle Methylenblau gehört.

**Thiodiphenylamin**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{S}}{\underset{\text{NH}}{\text{N}}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $150^\circ$ , Sdep.  $370^\circ$ , wird analog dem Phenoxazin aus o-Amidothiophenol mit Brenzcatechin (S. 148) bei  $220^\circ$  gewonnen; leichter bereitet man es durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel auf  $250^\circ$  oder mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  (B. **21**, 2063). Es ist ein neutraler Körper, dessen Imidwasserstoff durch Alkyl- und Säureradikale ersetzt werden kann; Harnstoffderivate s. B. **24**, 2910. Durch Oxydation mit Salpetersäure liefert es **Nitrodiphenylaminsulfoxyd**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{--}\overset{\text{SO}}{\underset{\text{NH}}{\text{N}}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ , das zu Amidothiiodiphenylamin, und **Dinitrodiphenylsulfoxyd**, das zu **Diamidothiiodiphenylamin**, *Leukothionin*  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{--}\overset{\text{S}}{\underset{\text{NH}}{\text{N}}}\text{--}\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2$  reducirt werden kann; letzteres entsteht auch durch Erhitzen von p<sub>2</sub>-Diamidodiphenylamin  $(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{NH}$  mit Schwefel. Es ist die Leukobase des einfachsten Thioninfarbstoffes, in welchen es durch Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$  übergeführt wird. Das Tetramethylderivat des Leukothionins ist die Leukobase des Methylenblaus (s. u.).

Die Farbstoffe der Thiodiphenylamingruppe enthalten Chinonbindungen. Sie sind ebenso wie die Paroxazinfarbstoffe (S. 574) als Indophenol- und Indaminabkömmlinge zu betrachten, in welchen die beiden Phenylgruppen noch durch Schwefel mit einander verkettet sind:

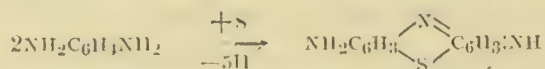


Phenylenblau (S. 161)

Lauth'sches Violett.

Entsprechend den Phenoxazimen und Phenoxazonen unterscheidet man Phenthiazime und Phenthiazone, je nachdem Chinondiimid- oder -monimidabkömmlinge vorliegen.

Zu den Phenthiazimen gehören die sog. Lauth'schen Farbstoffe (Bernthsen, A. **230**, 73; **251**, 1). Sie entstehen durch Oxydation von Paraphenylendiamin bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{S}$ ; als Zwischenproducte sind dabei Indamine (S. 161) anzunehmen:



Ein anderes Verfahren zur Darstellung dieser Farbstoffe beruht darauf, dass Indamine mit Thioschwefelsäure Thiosulfonsäuren liefern, die beim Kochen mit verdünnten Säuren in die Leukobasen der Thiazimfarbstoffe übergehen; man kann daher die Farbstoffe durch Oxydation eines Gemenges von 1 Mol. p-Diamin mit 1 Mol. Monamin, welche das Indamin bilden, bei Gegenwart von Thiosulfat gewinnen.

Thiazone entstehen durch Oxydation von p-Amidophenolen bei Gegenwart von  $\text{H}_2\text{S}$ .

**Amidophenthiazim**, **Thionin**, *Lauth'sches Violett*  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NS})\text{C}_6\text{H}_3\text{NH}$  wird aus p-Phenylendiamin (s. o.), ferner aus seiner Leukobase, dem Diamidothiiodiphenylamin (s. o.) durch Oxydation gewonnen.

**Methylenblau**, Tetramethylamidophenthiazimiumchlorid  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NS})\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$  (Caro 1877) wird durch Oxydation von 2 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin in  $\text{H}_2\text{S}$ -haltiger Lö-



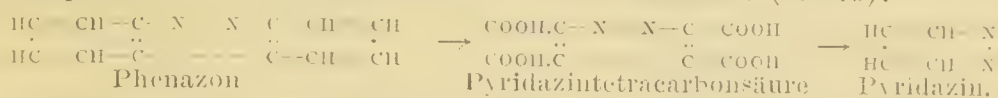
sung oder von 1 Mol. Dimethyl-p-phenylendiamin mit 1 Mol. Dimethylanilin und Thiosulfat dargestellt; es färbt Seide und mit Tamin gebeizte Baumwolle schön lichtecht blau.

Phenthiazon  $C_6H_4(SN)C_6H_5O$  entsteht aus Oxythiodiphenylamin durch Oxydation; Oxyphenthiazon, Thionol  $HO.C_6H_3(NS)C_6H_5O$ , aus Thionin beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien.

### 3. Diazine.

**A. Orthodiazine**  $\begin{array}{c} (4) \quad (3) \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{N} \quad (2) \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} - \text{N} \quad (1) \\ (5) \quad (6) \end{array}$ ; **I. orthodiazin oder Pyridazin**  $C_4H_4N_2$ ,

Schmp.  $80^\circ$ , Sdep.  $208^\circ$  entsteht aus seiner Tetracarbonsäure, dem Oxydationsproducte von Dibenzorthodiazin oder Phenazon (S. 579):



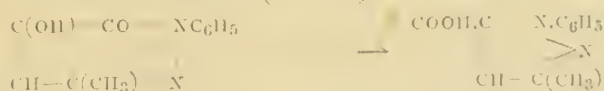
Pyridazin ist ein Oel von pyridinähnlichem Geruch bildet sehr leicht lösliche Salze, mit  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$  u. a. additionelle Verbindungen. Pyridazindicarbonsäure  $C_4H_2N_2(CO_2H)_2$ , Schmp.  $205^\circ$  u. Z., entsteht aus dem Dikaliumsalz der Tetracarbonsäure.

Ketotetrahydropyridazine oder Pyridazinone (B. 28, R. 68) sind die Ringhomologen der Pyrazolone (S. 483), wie diese aus den Hydrazonen von  $\beta$ -Ketonsäureestern, bilden sich Pyridazinone aus  $\gamma$ -Keton-säureesterhydrazonen (S. 114):



Die Pyridazinone sind nicht so beständig wie die Pyrazolone: Pyridazinon  $C_4H_6ON_2$ , Oel, Sdep.  $170^\circ$ , entsteht durch Verseifen und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung aus Pyridazinon-3-carbonsäureester  $C_4H_5ON_2 \cdot \text{CO}_2R$ , Schmp.  $172^\circ$ , dem Condensationsproduct von Hydrazin mit Succinylameisensäureester oder Formylbernsteinsäureester (B. 28, R. 239); beim Kochen mit Alkalien zerfällt Pyridazinon leicht unter Hydrazinabspaltung. 3-Methylpyridazinon, Schmp.  $94^\circ$ . 3-Phenylpyridazinon, Schmp.  $149^\circ$ , entstehen aus Laevulinsäureester und Benzoylpropionsäureester, 3-Phenylpyridazinon-5-carbonsäureester, Schmp.  $156^\circ$ , aus Benzoylisobernsteinsäureester mit Hydrazinhydrat (B. 28, R. 68). 1-Phenyl-3-methylpyridazinon  $C_4H_4(\text{CH}_3)ON_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $107^\circ$ , Sdep.  $340-350^\circ$ , giebt durch Behandlung mit  $\text{PCl}_5$  und Eiswasser das um 2H-Atome wärmere 1-Phenyl-3-methylpyridazon  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CO} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{CH} - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{N} \end{array}$

Schmp.  $82^\circ$ , daneben entsteht Phenylmethylchlorpyridazon, welches durch  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  in Aethoxyphenylmethylpyridazon übergeführt werden kann; durch Verseifen bildet das letztere Oxyphenylmethylpyridazon, das durch Erhitzen mit  $\text{HCl}$  auf  $170^\circ$  Umlagerung in 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-carbonsäure (S. 482) erfährt:



Diketotetrahydropyridazin ist das Maleinsäurehydrazin  $\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} \end{array}$ , Schmp. über  $250^\circ$ , welches neben dem isomeren Maleinhydrazil

aus Maleinsäureanhydrid und Hydrazin entsteht (B. 28, R. 429). Diketohexahydropyridazine oder Orthopiperazone sind die cyclischen Hydrazide der Bernsteinsäurereihe, welche durch Erhitzen der Chloride dieser Säuren mit den salzsauren Hydrazinen gebildet werden (S. 116):

n-Phenylorthopiperazon  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CO}-\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2-\text{CO}-\text{NH} \end{array}$  (I, 441).

**II. Benzorthodiazine:** Es sind zwei isomere Benzorthodiazine denkbar, je nachdem sich der Benzolring an die C-Atome (3) und (4) oder (4) und (5) (S. 577) des Orthodiazins anschliesst; es entsprechen diesen beiden Isomeren: die **Cinnolin-** und die **Phthalazinderivate**:



Cinnolin



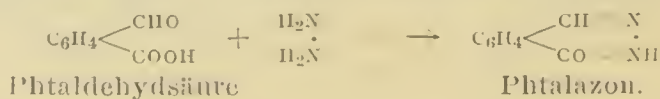
Phthalazin.

Das einfachste Cinnolin ist nicht bekannt.

**Oxycinnolincarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \text{C.COOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array}$ , Schmp. 260°, entsteht aus Phenylpropioisäure-o-diazochlorid (S. 281) beim Erwärmen mit Wasser; durch CO<sub>2</sub>-Abspaltung entsteht aus der Oxycinnolincarbonsäure **Oxycinnolin**  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C}_2(\text{OH})\text{HN}_2]$ , Schmp. 225°; dieses liefert mit PCl<sub>5</sub> **Chloreinnolin**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{ClHN}_2)$ , dessen Chloratom sich leicht durch OH, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub> u. dergl. ersetzen lässt (B. 25, 2847).

**Phthalazin**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{N} \end{array}$ , Schmp. 91°, Sdep. 316°, Chlorhydrat Schmp. 231°, entsteht aus ω-Tetrachlor- oder besser Tetrabrom-o-xylol (S. 227) mit Hydrazinlösung:  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CHBr}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CHBr}_2 \end{array} + \frac{\text{H}_2\text{N}}{\text{H}_2\text{N}} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \quad \text{N} \end{array}$ ; mit Jodmethyl liefert Phthalazin ein Jodmethylat  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2 \cdot \text{JCH}_3$ , Schmp. 235° bis 240°, aus welchem mit Silberoxyd: n-Methylphthalazon (s. u.), mit Kalilauge: n-Methylphthalazon und **Dihydro-n-methylphthalazin**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \quad \text{NCH}_3 \end{array}$  entsteht, das sich schon an der Luft sehr bald zu n-Methylphthalazon oxydirt (vgl. auch die ähnlichen Umsetzungen der Alkylcinnoliniumjodide S. 537 u. a. m.). Durch Reduction mit Natriumamalgam giebt Phthalazin: **Tetrahydrophthalazin**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2-\text{NH} \end{array}$ , mit Zinkstaub und Salzsäure o-Xylylendiamin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$  (S. 226) (B. 26, 2210; 28, 1830, 2210). **Chlorphthalazin**  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{HClN}_2)$ , Schmp. 113°, und **Methylechlorphthalazin**  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{C}_2(\text{CH}_3)\text{ClN}_2]$ , Schmp. 130°, entstehen aus Phthalazon und Methylphthalazon mit POCl<sub>3</sub>. Bei der Reduction geben diese Chloride Derivate des Isoindols (S. 460), Chlorphthalazin liefert: **Dihydroisoindol**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$  (S. 226), **Methylechlorphthalazin**: **Methylisoidol**  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{C(CH}_3) \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{N}$ , das durch weitere Reduction **Dihydromethylisoidol** bildet.

**Ketodihydrophthalazine, Phthalazone** werden aus aromatischen o-Aldehydo- und o-Ketoncarbonsäuren mit Hydrazinen gewonnen:



**Phthalazon**  $C_8H_6ON_2$ , Schmp.  $183^0$ , Sdep.  $337^0$ , bildet mit alkoholischem Kali Phthalazonkalium  $C_8H_5ON_2K$ , mit Acetylchlorid: *n*-Acetylphthalazon, mit Jodmethyl: *n*-Methylphthalazon, welches auch aus Phthalazinjodmethylen (s. o.) gewonnen werden kann.

***o*-Methylphthalazon**  $C_8H_4$   $\begin{matrix} \text{C(CH}_3\text{)}=\text{N} \\ \text{CO} \quad \text{NH} \end{matrix}$ , Schmp.  $220^0$ , Sdep.  $348^0$ , aus *o*-Acetophenoncarbonsäure (B. **26**, 524, 535).

Diketophthalazine sind die cycl. Hydrazide der *o*-Phthalsäuren, sie entsprechen den Orthopiperazonen (S. 578), können daher auch als Benzorthopiperazone bezeichnet werden: **Phtalylhydrazin**  $C_6H_4$   $\begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \end{matrix}$ , bei  $200^0$  sublimierend, entsteht aus Phthalsäureanhydrid mit Hydrazin, **Phtalylphenylhydrazin** (S. 235) aus Phtalylphenylhydrazid beim Erhitzen (B. **28**, R. 429).

### III. Dibenzooorthodiazin ist das

**Phenazon**  $\begin{matrix} \text{CH} & \text{CH} & \text{CH} & \text{CH} \\ & \text{=CH} & & \text{=CH} \\ & \text{C} & \text{C} & \text{C} \\ & \text{N} & \text{N} & \end{matrix}$ , gelbe Nadeln, Schmp.  $156^0$ ;

es entsteht aus  $o_2$ -Dinitrodiphenyl (S. 232) durch Reduction mit Natriumamalgam und Methylalkohol, eine intramolekulare Bildung der Azogruppe:



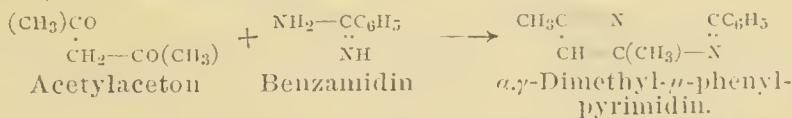
als Zwischenproducte entstehen dabei Phenazondioxyd und Phenazonmonoxyd. Durch Reduction von Phenazon mit HCl und Zinn entsteht **Dihydrophenazon**  $C_{12}H_8(N_2H_2)$  (B. **24**, 3083). Phenazon ist isomer mit Phenazin (S. 587); man kann es auch abgeleitet denken vom Phenanthren (S. 411) durch Ersatz der mittleren CH-Gruppen durch N-Atome, wobei als Zwischenstufe das Phenanthridin (S. 550) auftreten würde. Die Beziehungen des Phenazons zum Orthodiazin oder Pyridazin ergeben sich aus seiner Oxydation mittelst  $MnO_4K$  zu Pyridazintetrazintetracarbonsäure (S. 577).

**Tolazon**  $C_7H_6$   $\begin{matrix} \text{N}=\text{N} \end{matrix}$   $C_7H_5$ , Schmp.  $187^0$ , entsteht aus  $\alpha$ -Dinitroditolyl (B. **26**, 2239).

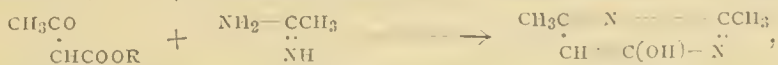
**B. Metadiazine**  $\begin{matrix} (\beta) & (\alpha) \\ \text{C} & \text{---} \text{C} & \text{---} \text{N} \\ & \text{C} & \text{---} \text{N} & \text{---} \text{C} \\ (\gamma) & & (\mu) \end{matrix}$  : I. Metadiazine oder Pyrimidine sind die

Analoge der Imidazole oder Glyoxaline (S. 492) und können wie diese als cyclische Amidine betrachtet werden. Pyrimidine entstehen:

1) Aus Amidinen fester oder aromatischer Carbonsäuren mit  $\beta$ -Diketonen (Pinner, B. **26**, 2125):



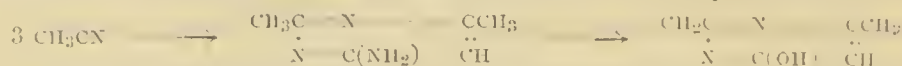
Ähnlich entstehen aus Amidinen und Trimethylenbromid: Tetrahydropyrimidine, mit  $\beta$ -Ketonsäureestern: Oxyypyrimidine (B. **23**, 3820):



mit  $\beta$ -Ketondicarbonsäureestern: Oxyypyrimidincarbonsäureester; (Einwirkung von Acetmalonsäureester auf Amidine vgl. B. **23**, 161).



2) Merkwürdig ist die Bildung von Pyrimidinen durch Polymerisation von Nitrilen (Cyanalkylen) beim Erhitzen mit Natrium auf  $150^{\circ}$  (I, 264); die dabei entstehenden sogenannten Kyanalkine sind Alkylamidopyrimidine, da sie durch salpetrige Säure in Oxypyrimidine übergehen, welche identisch sind mit den nach Bildungsweise 1) (s. o.) gewonnenen Oxypyrimidinen (B. 22, R. 327):



Der Verlauf der Reaktion ist noch nicht genügend aufgeklärt, vielleicht entstehen zunächst Dicyanalkyle (I, 264). Auch aus Gemengen zweier Alkylecyanide entstehen mit Natrium oder Natriumalkoholat Kyanalkine.

$\mu, \alpha, \gamma$ -Phenyldimethylpyrimidin  $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$ , Schmp.  $83^{\circ}$ , Sdep.  $276^{\circ}$  (B. 25, 2125);  $\alpha, \alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -methylpyrimidin, *Kyanconiin*  $\text{C}_4\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Sdep.  $205^{\circ}$ , riecht narkotisch und wirkt ähnlich wie Coniin (s. d.); es wird aus Kyanäthin (s. u.) durch aufeinanderfolgende Umwandlung in das betreffende Oxypyrimidin, Chlorpyrimidin und Reduction des letzteren (B. 22, R. 328) erhalten. Weitere Alkylpyrimidine s. B. 28, 476, R. 67.

$\mu, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -amidopyrimidin, *Kyanmethin*  $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{NH}_2)\text{N}_2$ , Schmp.  $180^{\circ}$ , und  $\mu, \alpha$ -Diäthyl- $\beta$ -methyl- $\gamma$ -amidopyrimidin, *Kyanaethin*  $\text{C}_4\text{H}(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)(\text{NH}_2)\text{N}_2$ , Schmp.  $189^{\circ}$ , entstehen aus Methyl- und Äthylecyanid und sind gleich den anderen Kyanalkinen stark alkalisch reagirende Basen.

Oxypyrimidine besitzen zugleich Phenol- und Basencharakter; mit  $\text{PCl}_5$  gehen sie in Chlorpyrimidine über:  $\mu, \alpha$ -Dimethyl- $\gamma$ -oxypyrimidin  $\text{C}_4\text{H}(\text{CH}_3)_2(\text{OH})\text{N}_2$ , Schmp.  $192^{\circ}$ , entsteht aus Acetessigester mit Acetamidin oder aus Kyanmethin mit salpetriger Säure (s. o.)

**Hydropyrimidine:**  $\mu$ -Phenyltetrahydropyrimidin  $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{NH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{N} \quad \text{CC}_6\text{H}_5 \end{array}$  entsteht aus Benzanidin mit Trimethylenbromid (B. 26, 2122). Ketotetrahydropyrimidine werden durch Condensation von Diamidoaceton (I, 466) mit Säurechloriden erhalten (B. 25, 1564; vgl. B. 27, 277):



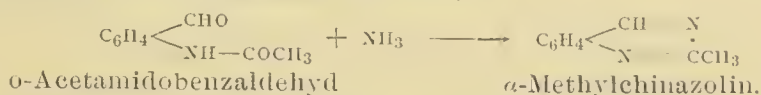
Ketoderivate hydrirter Pyrimidine sind ferner die sog. Urazilderivate, die in genetischer Beziehung zur Harnsäure stehen und im Anschluss an diese bereits abgehandelt wurden. Die Harnsäure (I, 493) ist als das Ureid der Isodialursäure, eines *Diketodioxytetrahydropyrimidins*, aufzufassen:  $\begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{NH} \quad \text{C} \quad \text{NH} \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{NH} \quad \text{CO} \quad \text{C} \quad \text{NH} \end{array} > \text{CO}$ , sie stellt die naphthalinartige Vereinigung des Pyrimidinrings mit dem Imidazolring dar (vgl. auch Alloxazine B. 28, 1968 und B. 28, R. 909). Hierher gehören ferner die cyclischen Ureide und Guanide der Malonsäurereihe (I, 490; B. 26, 2551), das Ureid der Mesoxalsäure oder Alloxan, ein *Triketohexahydropyrimidin*, (I, 491) u. a. m.

**H. Benzometadiazine:** Benzometadiazine oder Benzopyrimidine sind die sog. **Chinazoline**, auch *Phenmiazine* genannt. Die Chinazoline sind metamer mit den Phthalazinen und den Cinnolinen (S. 578) einerseits und den Chinoxalinen (S. 585) andererseits; man

kann sie sich auch abgeleitet denken von den Chinolinen oder Isochinolinen durch Azoringsubstitution:



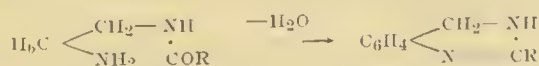
Das einfachste Chinazolin ist nicht bekannt; Derivate desselben entstehen aus den Acidylderivaten des o-Amidobenzaldehyds und der o-Amidobenzoketone (S. 171, 180) durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak (B. 28, 279):



Die Chinazoline sind beständige, unzersetzt destillirende tertiäre Basen, welche Jodalkyl addiren; durch Natrium und Alkohol werden sie zu Dihydrochinazolinen reducirt (B. 26, 1385); durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig werden Chinazoline, in denen die dem Benzolkern benachbarte CH Gruppe frei ist, in Ketodihydrochinazoline (oder Oxychinazoline, s. u.) übergeführt.

α-Methylchinazolin  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}_2$ , Schmp.  $35^\circ$ , Sdep.  $238^\circ$ ; α,β-Dimethylchinazolin, Oel, Sdep.  $249^\circ$ ; aus o-Acetamidoacetophenon mit  $\text{NH}_3$ . α-Phenylchinazolin  $\text{C}_8\text{H}_5(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$ , Schmp.  $101^\circ$ , Sdep. über  $300^\circ$ , entsteht aus o-Benzoylamidobenzaldehyd mit  $\text{NH}_3$ , sowie aus o-Amidobenzyl-benzamid statt des zu erwartenden Dihydroderivats (s. u.). α-Methyl-β-phenylchinazolin  $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}_2$ , Schmp.  $48^\circ$ , aus o-Acetamidobenzophenon, giebt mit Chromsäure β-Phenylchinazolin-α-carbonsäure.

Dihydrochinazoline, welche dieselbe Atomgruppierung  $\begin{array}{l} \text{—N=} \\ \text{—NH} \end{array} \text{CR}$  wie die Anhydrobasen der o-Phenylendiamine oder Benzimidazole (S. 495) enthalten, sind als Ringhomologe der letzteren: als Anhydrobasen der o-Amidobenzylamine (S. 170), zu betrachten. Sie entstehen aus Acidylderivaten des o-Amidobenzylamins und dessen Substitutionsproducten durch  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung (B. 24, 3096; 25, 3037; 27, R. 74):



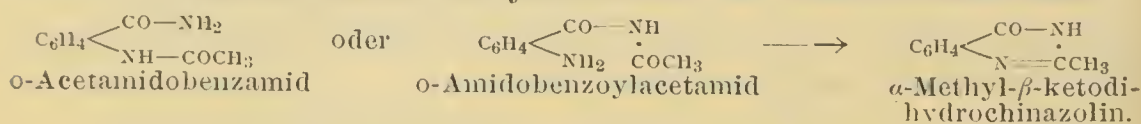
Die Reaktion verläuft ebenso, wenn die Acidylgruppe den aromatischen  $\text{NH}_2$ -Rest substituiert; übrigens vermögen sich o-Amidobenzylacidylamine in o-Acidylamidobenzylamine umzulagern (B. 26, 1891, R. 374). Zu denselben Anhydrobasen gelangt man auch durch Reduktion der entsprechenden o-Nitrobenzylaminderivate.

Die Dihydrochinazoline sind ziemlich starke Basen, die beständige Salze bilden; freier Imidwasserstoff lässt sich leicht durch Alkyl ersetzen. Durch Oxydation gehen sie wie die Chinazoline in Ketodihydrochinazoline über. Durch Destillation mit Zinkstaub werden sie zersetzt, mit Natrium und Alkohol bilden sie Tetrahydrochinazoline.

Dihydrochinazolin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2-\text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N}=\text{CH} \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $127^0$ , entsteht aus o-Nitrobenzylformamid durch Reduktion (B. **24**, 3097).

n-Phenyldihydrochinazolin  $C_8H_7(C_6H_5)N_2$ , Schmp.  $95^0$ , aus o-Nitrobenzylformanilid, wird unter dem Namen *Orexin* als hungererregendes Mittel empfohlen.  $\alpha$ -Methyldihydrochinazolin  $C_8H_7(CH_3)N_2$ , aus o-Amidobenzylacetamid, u. a. m.

$\beta$ -Ketodihydrochinazoline entstehen ganz ähnlich den Dihydrochinazolinen aus Acidyderivaten des o-Amidobenzamids:

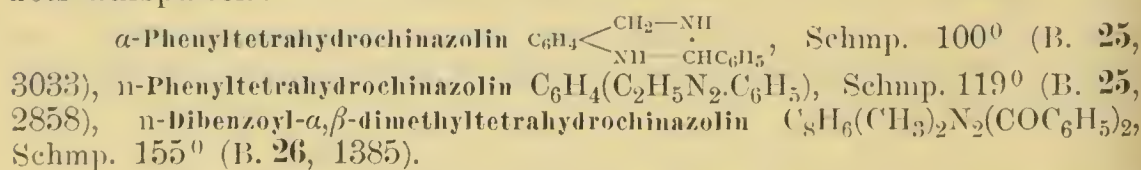


Zu gleichen Produkten gelangt man durch Erhitzen von Acidyderivaten des Anthranilsäureesters mit  $NH_3$  oder prin. Aminen, sowie von Anthranilsäure mit Fettsäureamiden (B. **27**, R. 516; **28**, R. 783) (S. 205). Ausser nach diesen synthetischen Methoden entstehen Ketodihydrochinazoline, wie erwähnt, durch Oxydation von Chinazolinen und Dihydrochinazolinen. Sie haben zugleich schwachen Phenol- und Basencharakter, können daher auch als Oxychinazoline betrachtet werden, mit Jodalkylen geben sie n-Alkylderivate der Ketoform, die isomeren Alkoxychinazoline entstehen aus Chlorchinazolinen, den Einwirkungsprodukten von  $PCl_5$  auf Ketodihydrochinazoline.

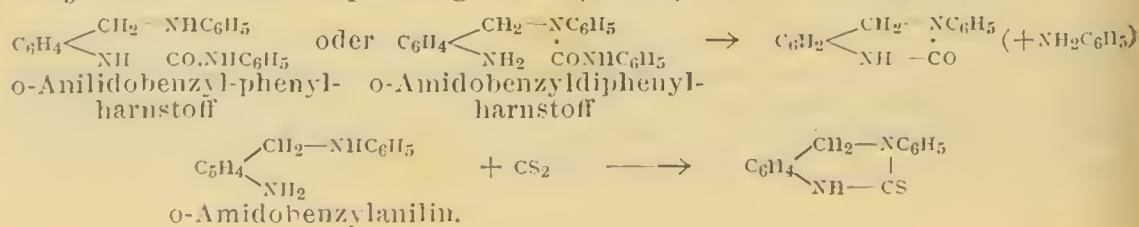
$\beta$ -Ketodihydrochinazolin,  $\beta$ -Oxychinazolin  $C_8H_6ON_2$ , Schmp.  $214^0$ , aus Anthranilsäure mit Formamid u. a. m. (J. pr. Ch. **43**, 215; **51**, 564) giebt mit Jodmethyl n-Methylketodihydrochinazolin  $C_8H_5ON_2 \cdot CH_3$ , Schmp.  $71^0$ .

$\alpha$ -Methylketodihydrochinazolin, Schmp.  $232^0$ , wird auch durch Oxydation von  $\alpha$ -Methylchinazolin (B. **28**, 279),  $\alpha$ -Phenylketodihydrochinazolin  $C_8H_5(C_6H_5)NO_2$ , Schmp.  $236^0$ , durch Oxydation von Phenylchinazolin oder aus o-Benzoylamidobenzamid, n-Phenylketodihydrochinazolin, Schmp.  $139^0$ , durch Oxydation von n-Phenyldihydrochinazolin (B. **24**, 3055) gewonnen.

Tetrahydrochinazoline sind durch Reduction von Chinazolinen, Dihydrochinazolinen und Thiotetrahydrochinazolinen (s. u.) erhalten worden; sie lassen sich leicht zu Orthoderivaten des Benzols aufspalten:

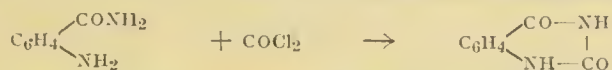


$\alpha$ -Keto- und Thiotetrahydrochinazoline entsprechen den cyclischen Phenylenharnstoffen und -thioharnstoffen (S. 497) und entstehen diesen ähnlich aus o-Amidobenzylaminen mit  $COCl_2$  oder  $CS_2$  oder aus Harnstoffderivaten der o-Amidobenzylamine durch  $NH_3$ - oder Amin-abspaltung (B. **25**, 2856; **27**, R. 74 u. a. O.):





Ähnlich entstehen Diketotetrahydrochinazoline aus o-Amidobenzamiden mit  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{ClCO}_2\text{R}$  und dergl. oder aus Harnstoffderivaten des o-Amidobenzamids, sowie der Anthranilsäuren:



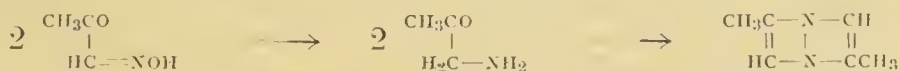
Keto- und Thiotetrahydrochinazoline sind indifferente Körper; ihre Bildung aus Benzometoxazinderivaten, den Imido- und Thiocumazonen, durch Erhitzen mit aromatischen Aminen wurde bereits S. 573 erwähnt. Durch Oxydation liefern sie Diketotetrahydrochinazoline, die auch durch Oxydation von Imidocumazonen entstehen (B. 27, 2420); die Diketotetrahydrochinazoline haben saure Eigenschaften und lösen sich nur in Alkalien, mit  $\text{PCl}_5$  geben sie Dichlorchinazoline.

n-Phenyl- $\alpha$ -ketotetrahydrochinazolin  $\text{C}_8\text{H}_7\text{ON}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $189^\circ$  (B. 27, 74).  $\alpha$ -Thiotetrahydrochinazolin  $\text{C}_8\text{H}_7\text{SN}_2$ , Schmp.  $211^\circ$ , n-Phenyl- $\alpha$ -thiotetrahydrochinazolin  $\text{C}_8\text{H}_7\text{SN}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $260^\circ$  (B. 27, 2432). Diketotetrahydrochinazolin, Benzoylenharnstoff  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_2)$ , Schmp. über  $360^\circ$ , sublimierbar; n-Phenyldiketotetrahydrochinazolin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{C}_2\text{O}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)$ , Schmp.  $272^\circ$  (B. 27, 974, 2410, R. 392).

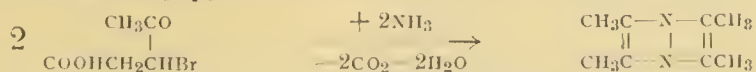
**C. Paradiazin**  $\begin{array}{c} (\gamma) \text{c}-\text{N}-\text{c} (\beta) \\ (\delta) \text{c}-\text{N}-\text{c} (\alpha) \end{array}$ : I. Paradiazine sind die sog. **Pyrazine**, auch *Piazine* genannt, die als Pyridine aufgefasst werden können, deren Methingruppe in  $\gamma$ -Stellung durch N ersetzt ist; meist nimmt man indessen an, dass in den Pyrazinen „Parabindung“ zwischen den beiden N-Atomen besteht, entsprechend der Formel  $\text{N} \begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{N}$  (Wolff, B. 26, 722).

Pyrazine entstehen: 1) Aus  $\alpha$ -Amidoaldehyden und  $\alpha$ -Amidoketonen durch Condensation zweier Moleküle unter Wasser- und Wasserstoffaustritt, sie werden daher auch als *Aldine* oder *Ketine* bezeichnet.

Statt die Amidoketone zu isoliren, kann man die durch Reduktion von Isonitrosoketonen (I, 313) gewonnenen Lösungen von Amidoketonen unter Zusatz von  $\text{HgCl}_2$  als Oxydationsmittel destilliren (B. 26, 1832, 2207):



2) Auf der intermediären Bildung von o-Amidoketonen beruht auch die Synthese von Pyrazinen aus  $\alpha$ -Chlor- oder Bromketoverbindungen mit Ammoniak. Aus  $\beta$ -Bromlävulinsäure und Ammoniak entsteht unter  $\text{CO}_2$ -Abspaltung Tetramethylpyrazin:



Die Pyrazine sind auf Lakmus neutral reagirende, schwache Basen, mit Säuren bilden sie leicht dissociirende Salze. Mit Metallsalzen, wie  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{AuCl}_3$ , liefern sie wie die Pyridine (S. 522) charakteristische Verbindungen.

Durch Reduction mit Natrium werden die Pyrazine in die den

Piperidinen entsprechenden Piperazine oder Hexahydropyrazine übergeführt. Alkylierte Pyrazine werden durch Kaliumpermanganat zu Pyrazincarbonsäuren oxydiert, welche leicht  $\text{CO}_2$  abspalten.

**Pyrazin**  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{N}-\text{CH} \\ || \quad | \quad || \\ \text{CH}-\text{N}-\text{CH} \end{array}$ , Schmp.  $55^\circ$ , Sdep.  $115^\circ$  (B. 27, R. 396), ist eine schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimierende, heliotropartig riechende Substanz. Es entsteht aus Amidoacetaldehyd oder Amidoacetal (I, 310) durch Destillation mit Sublimatlösung, ferner aus den Pyrazincarbonsäuren, am besten der Dicarbonsäure, durch  $\text{CO}_2$ -Abspaltung, aus Piperazin (s. u.), durch Destillation mit Zinkstaub (B. 26, R. 441).

$\alpha,\gamma$ -Dimethylpyrazin, *Ketin*  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{CH}_3)_2\text{N}_2$ , Oel, Sdep.  $153^\circ$ , wird durch Reduktion von Isonitrosoaceton gewonnen und bildet sich auch beim Erhitzen von Glycerin mit Ammoniaksalzen neben Pyridinbasen (S. 521) und anderen alkylierten Pyrazinen wie  $\alpha,\gamma,\delta$ -Methyldiäthylpyrazin, Sdep.  $179^\circ$  (B. 24, 4105; 26, R. 442). Tetramethylpyrazin  $\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{N}_2(+3\text{H}_2\text{O})$ , Schmp.  $86^\circ$  ( $75^\circ$ ), Sdep.  $190^\circ$ , aus  $\beta$ -Bromlävulinsäure (I, 375) mit  $\text{NH}_3$  (s. o.) oder  $\beta$ -Isonitrosolävulinsäure durch Reduktion (B. 25, 1723).

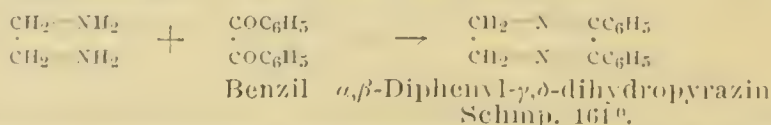
$\alpha,\gamma$ -Diphenylpyrazin  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{H}_2\text{N}_2$ , Schmp.  $196^\circ$ , entsteht aus Amidoacetophenon, ferner aus *n*-Dibenzyl-dihydro- $\alpha,\gamma$ -diphenylpyrazin  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N} < \begin{array}{c} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \\ | \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{array} > \text{NC}_6\text{H}_5$  durch Abspaltung von Toluol (B. 27, R. 135), ähnlich entsteht das isomere  $\alpha,\delta$ -Diphenylpyrazin, Schmp.  $89^\circ$ , aus *n*-Benzyl-dihydro- $\alpha,\delta$ -diphenylpyrazin (s. u.), durch Toluolabspaltung. Tetraphenylpyrazin, *Tetraphenylaldin*  $\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}_2$ , Schmp.  $246^\circ$ , wird durch Reduktion der Benzilmonoxime oder -dioxime (S. 372) erhalten (B. 27, 213).

Pyraziindicarbonsäure  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{COOH})_2\text{N}_2(+2\text{H}_2\text{O})$ , Schmp.  $256^\circ$ , und Pyrazintetracarbonsäure  $\text{C}_4(\text{COOH})_4\text{N}_2$ , Schmp.  $205^\circ$  n. Z., entstehen aus Dimethylpyrazin und Tetramethylpyrazin durch Oxydation mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ ; weitere Pyrazincarbonsäuren s. B. 26, R. 442.

Dihydropyrazine, welche 2 Imidgruppen enthalten, werden aus substituierten  $\alpha$ -Amidoketonverbindungen  $\text{RHNCH}_2\text{CO}_-$ , oder aus  $\alpha$ -Bromketonen mit primären Aminen, bei Anwendung von Anilinen neben den isomeren Indolen (S. 463), gewonnen.

*n*-Dibenzosulfondihydropyrazin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N} < \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{array} > \text{NSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , Schmp.  $163^\circ$ , aus Benzolsulfamidoacetal (B. 26, 98). *n*-Diphenyldihydro- $\alpha,\gamma$ -diphenylpyrazin, *Diphenyldiisindol*  $\text{C}_4\text{H}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{N.C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $181^\circ$ , aus Anilin und Phenacylbromid (S. 243). Verschiedene Dihydropyrazinderivate wie *n*-Dibenzyl- $\alpha,\gamma$ -diphenyldihydropyrazin, Schmp.  $163^\circ$ , *n*-Benzyl- $\alpha,\delta$ -diphenyldihydropyrazin u. a. werden durch Condensation von Benzylamin mit Phenacylbromid erhalten (B. 27, R. 134).

Dihydropyrazine, mit tertiären N-Atomen entstehen aus 1,2-Diketonen mit Äthylendiamin (B. 22, 346, 26, R. 1009).



Ähnlich entsteht *n*-Diphenyltetrahydrophenylpyrazin  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  aus Äthylendiphenyldiamin mit Phenacylbromid (B. 26, R. 93).

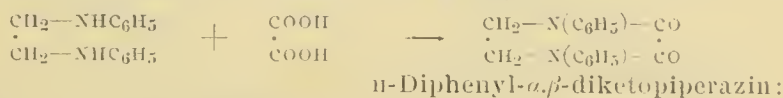
Hexahydropyrazine, Piperazine sind als cycl. Dialkylenimide bereits I, 307 besprochen worden. Ausser nach den dort erwähnten

synthetischen Methoden entstehen Piperazine auch durch Reduktion der Pyrazine mit Na und Alkohol (B. **26**, 724).

**n-Diphenylpiperazin**  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2 \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2 \end{matrix}$  Schmp. 163°, wird aus Aethylenbromid und Anilin erhalten (B. **22**, 1777).

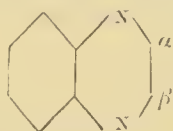
$\alpha,\gamma$ -Diketopiperazine sind die cycl. Doppelsäureamide, welche im Anschluss an die  $\alpha$ -Amidocarbonsäuren ebenfalls früher (I. 353) abgehandelt wurden. **Diphenyldiketopiperazin**, **Diphenyldiacipiperazin**  $\begin{matrix} \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CO} \\ \text{CO}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2 \end{matrix}$  aus Anilidoessigsäure, vgl. S. 69. Ueber stereoisomere Diacipiperazine vgl. B. **25**, 2919, 3275 u. a.

$\alpha,\beta$ -Diketopiperazine erhält man durch Condensation von Oxalsäure mit Aethyldiaminderivaten (B. **23**, 2028):



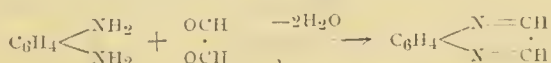
durch Oxydation mit Chromsäure wird dieses Diketopiperazin in ein Tetraketopiperazin übergeführt.

## II. Benzoparadiazine: Chinoxaline.



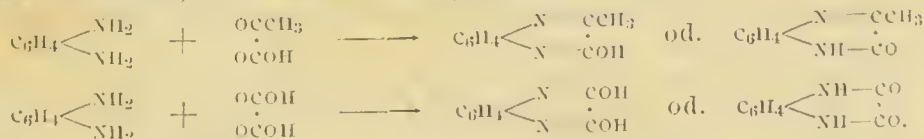
Die Chinoxaline sind wie die Benzimidazole Condensationsproducte von o-Diaminen (S. 82); sie entstehen:

1) Aus o-Phenylendiaminen mit Glyoxal und anderen 1,2-Diketoverbindungen (Hinsberg, A. **237**, 327):



Ähnlich giebt Benzil  $\alpha,\beta$ -Diphenylchinoxalin, Dioxyweinsäure,  $\alpha,\beta$ -Chinoxalincarbonsäure u. s. w.; die Reaktionen vollziehen sich sehr glatt und bei niederen Temperaturen.

$\alpha$ -Ketoncarbonsäuren, wie Brenztraubensäure, Mesoxalsäure, liefern **Oxychinoxaline**, Oxalsäure: **Dioxychinoxaline**:



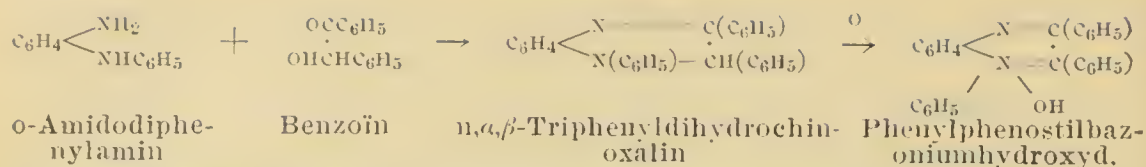
Wie o-Phenylendiamine reagieren auch o-Naphtylendiamine (S. 394) unter Bildung von **Naphtochinoxalinen**; sym. Tetraamidobenzole liefern **Benzo-diparadiazine**.

2)  $\alpha$ -Chlorketoverbindungen, Aldehydalkohole und Ketonalkohole, wie Benzoïn, Furoïn, Arabinose, Glucose condensiren sich mit o-Phenylendiaminen unter  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{H}_2$ -Abspaltung ebenfalls zu Chinoxalinen:



mit monalkylirten o-Phenylendiaminen entstehen dagegen Dihydrochinoxaline, welche durch Oxydation mit  $\text{FeCl}_3$  in Azoninmbasen der Chinoxaline übergeführt werden (B. **24**, 719, 1875; **25**, 1627):





Durch Einwirkung von monalkylieren oder phenylierten o-Diaminen auf 1,2-Diketone entstehen sogleich die Azoniumbasen (B. **25**, 1010; **27**, 2355); eine Ausnahme macht Diacetyl, welches mit o-Amidodiphenylamin n-Phenyl- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -methyldihydrochinoxalin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \quad \text{C}(\text{CH}_3) \\ \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 \end{array}$  giebt (B. **25**, 1627).

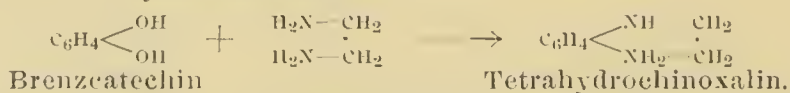
3) o-Nitrophenylsubstituirte  $\alpha$ -Amidofettsäuren geben durch Reduktion *Oxydihydrochinoxaline*:



4) Mit Cyan condensiren sich o-Phenylendiamine zu *Diamidochinoxalinen*, die mit verdünnter Salzsäure Dioxychinoxaline geben:



5) *Tetrahydrochinoxaline* entstehen durch Condensation von Dioxybenzolen mit Alkylendiaminen:



Verhalten: Die Chinoxaline sind schwache einsäurige Basen von chinolin- oder piperidinartigem Geruch, in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Gegen Oxydationsmittel sind sie beständig, durch Reduction werden sie meist in Hydrochinoxaline umgewandelt (B. **27**, 2181).

**Chinoxalin**  $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ , Schmp.  $27^\circ$ , Sdep.  $229^\circ$ , entsteht aus o-Phenylendiamin mit Glyoxalbisulfit in wässriger Lösung bei  $60^\circ$ ; **Toluchinoxalin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2]$ , Sdep.  $245^\circ$ , ebenso aus Tolnylen-o-diamin.  **$\alpha,\beta$ -Dimethyltoluchinoxalin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)_2]$ , Schmp.  $54^\circ$ , Sdep.  $270^\circ$ , aus Tolnylendiamin mit Diacetyl.  **$\alpha,\beta$ -Diphenylchinoxalin**  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , Schmp.  $124^\circ$  (B. **27**, 2181). Bz-Chloroxy- $\alpha,\beta$ -diphenylchinoxalin wird unter dem Namen *Luteol* als Indicator für Alkalimetrie empfohlen (B. **28**, R. 628).

**$\alpha$ -Methyl- $\beta$ -oxytoluchinoxalin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2\text{C}_2(\text{CH}_3)(\text{OH})]$  (s. o.), Schmp.  $220^\circ$ , und  **$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -oxytoluchinoxalin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OH})]$ , Schmp.  $196^\circ$ , entstehen aus Tolnylendiamin mit Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure und sind in Alkalien sowohl als in Säuren löslich, in ersteren farblos, in letzteren mit gelber Farbe.  **$\alpha,\beta$ -Dioxytoluchinoxalin**  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2]$ , Schmp. über  $360^\circ$ , entsteht aus o-Tolnylendiamin mit Oxalsäure oder aus dem entsprechenden Diamin, dem Condensationsprodukt von Tolnylendiamin und Cyan, mit verdünnter Salzsäure; es bildet nur mit Basen unbeständige Salze.

**$\alpha,\beta$ -Chinoxalindicarbonsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{N}_2\text{C}_2(\text{COOH})_2]$  (+  $2\text{H}_2\text{O}$ ), Schmp.  $190^\circ$  u. Z., aus Dioxyweinsäure mit o-Phenylendiamin (B. **27**, 2185), bildet ein Anhydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{N} \quad \text{C} \quad \text{CO} \\ \text{N} \quad \text{C} - \text{CO} \end{array} > \text{O}$ , Schmp.  $251^\circ$ ; die aus letzteren mit  $\text{NH}_3$  entstehende Chinoxalindicarbonaminsäure kann mit Brom und Natronlauge

in  $\alpha$ -Amidochinoxalin- $\beta$ -carbonsäure  $C_6H_4[N_2C_2(NH_2)COOH]$ , Schmp.  $210^0$  u. Z., übergeführt werden (B. **28**, 1657).  $\alpha$ -Oxychinoxalin- $\beta$ -carbonsäure  $C_6H_4[N_2C_2(OH)(COOH)]$ , Schmp.  $200^0$  u. Z. (B. **24**, 2368).

Hydrochinoxaline: Dihydrochinoxaline zeichnen sich durch intensiv gelbgrüne Fluorescenz aus: Dihydro- $\alpha,\beta$ -diphenylchinoxalin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N & CC_6H_5 \\ & \backslash \quad / \\ & NH-CHC_6H_5 \end{smallmatrix}$ , Schmp.  $146^0$ , entsteht durch Reduktion von Diphenylchinoxalin mit Zinnchlorür, oder aus Benzoin mit o-Phenylendiamin (B. **24**, 1870, **27**, 2182). n-Methyldihydro- $\alpha,\beta$ -diphenylchinoxalin (B. **25**, 1632) giebt durch Oxydation:

Methylphenostilbazoniumhydroxyd  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N=CC_6H_5 \\ & \backslash \quad / \\ CH_3 & OH \end{smallmatrix}$  (vgl. S. 586). n-Methyl-

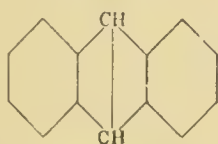
ketodihydro- $\beta$ -methylchinoxalin, n, $\beta$ -Dimethylchinoxalon  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N=CC_6H_5 \\ & \backslash \quad / \\ N(CH_3)-CO \end{smallmatrix}$  Schmp.  $78^0$ , Sdep.  $308^0$ , entsteht durch Condensation von Methyl-o-phenylen-diamine mit Brenztraubensäure (B. **25**, 1630).

Tetrahydrochinoxalin  $C_8H_{10}N_2$ , Schmp.  $97^0$ , Sdep.  $289^0$ , wird aus Brenzcatechin mit Aethylendiamin (B. **21**, 378) oder durch Verseifen seines Dibenzosulfonderivats  $C_6H_4 \langle (NSO_2C_6H_5)_2 \rangle (CH_2)_2$ , des Einwirkungsproduktes von Aethylenbromid auf Dibenzolsulfon-o-phenyldiamin erhalten (B. **28**, R. 756).

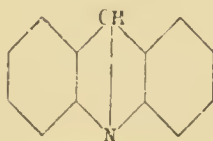
$\alpha,\beta$ -Diphenyltetrahydrochinoxalin  $C_8H_8N_2(C_6H_5)_2$  entsteht in zwei isomeren Modifikationen, Schmp.  $105^0$  und  $142^0$ , durch Reduktion von Diphenylchinoxalin mit Na und Alkohol (B. **27**, 2184).

### III. Dibenzoparadiazine: Phenazingruppe.

Das Phenazin hat eine ähnliche Constitution wie Anthracen und Acridin:



Anthracen

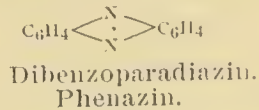
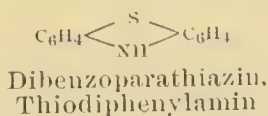
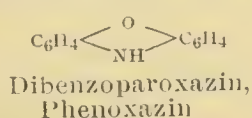


Acridin



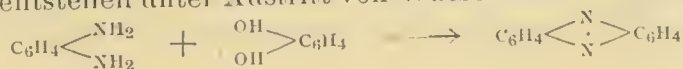
Phenazin.

Andrerseits steht es durch Bildungsweisen und Verhalten den Dibenzoderivaten des Paroxazins und Parathiazins (S. 574, 575) nahe:

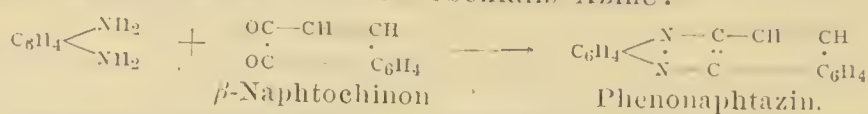


Wie Phenoxazin und Thiodiphenylamin ist das Phenazin Muttersubstanz ausgedehnter und zum Theil technisch wichtiger Farbstoffklassen, zu denen die Eurhodine, das Toluylenroth, die Induline, Safranine u. a. gehören, die sich theils vom Phenazin selber, theils von höher condensirten Paradiazinen, wie Naphtophenazin, Naphtazin u. s. w. ableiten.

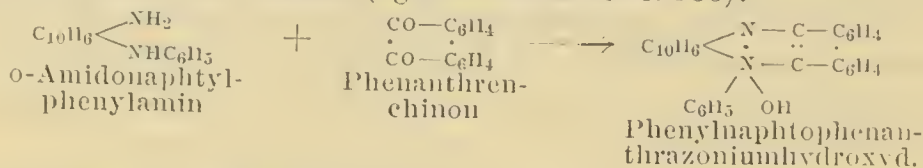
Bildungsweisen: 1) Durch Condensation von o-Diaminen mit o-Dioxybenzolen entstehen unter Austritt von Wasser und Wasserstoff Phenazine:



2) Aus *o*-Diaminen mit *o*-Chinonen wie  $\beta$ -Naphthochinon, Phenanthrenchinon, Krokonsäure entstehen ebenfalls Azine:



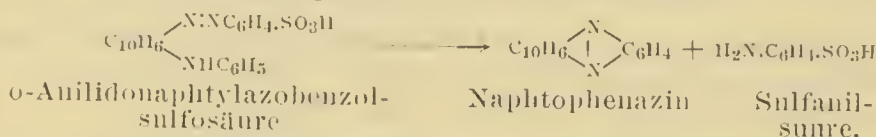
Dagegen entstehen *Azoniumbasen*, wenn man monosubstituirte *o*-Diamine mit *o*-Chinonen condensirt (vgl. Chinoxaline S. 586):



Ferner entstehen Azine 3) durch Oxydation eines Gemenges von *o*-Diaminen mit *a*-Naphtol:



4) Durch Spaltung von *o*-Anilido- (Tolnido- u. s. w.)-azokörpern: *o*-Anilido-naphthylazobenzolsulfosäure, durch Vereinigung von Naphthylphenylamin mit Diazobenzolsulfosäure gewonnen, zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Naphthophenazin und Sulfanilsäure:



Verhalten: Die Phenazine sind meist gelbliche, unzersetzt destillirende, sehr schwach basische Körper, deren Lösungen in conc. Säuren schon durch Wasserzusatz gefällt werden; mit Jodalkyl liefern sie Azoniumjodide, wie *n*-Aethylphenazoniumjodid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  (B. 26, 179). Durch

Reduction werden die Phenazine in farblose unbeständige Dihydroderivate, wie *Dihydrophenazin*  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$  übergeführt, die sich sehr leicht wieder zu den Phenazinen oxydiren. In ihrer Zusammensetzung unterscheiden sie sich von den Azokörpern, mit denen sie auch die chromogene Natur gemeinsam haben, nur durch ein Weniger von 2 H-Atomen:  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_2$  Azobenzol,  $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}_2$  Phenazin; manche Phenazinkörper sind daher lange Zeit für Azoderivate gehalten worden.

**Phenazin**  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ , Schmp. 171<sup>0</sup>, hellgelbe Nadeln, ist zuerst 1) durch Destillation von azobenzoësaurem Kalk gewonnen und für *Azodiphenylen* (Phenazon vgl. S. 579) gehalten worden; es entsteht ferner 2) aus *o*-Phenylendiamin und Brenzcatechin (s. o.), 3) aus Amidophenazinen (s. u.) durch Entamidiren, 4) beim Leiten von Anilindampf durch glühende Röhren, 5) aus Formazylcarbonsäureester  $\text{CO}_2\text{R} \begin{array}{c} \text{N}.\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}:\text{NC}_6\text{H}_5 \end{array}$  beim Kochen mit conc. Säuren (B. 25, 3205), 6) aus *o*-Amidodiphenylamin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{NH}\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$  durch Oxydation (B. 26, 383), neben verschiedenen andern Producten.

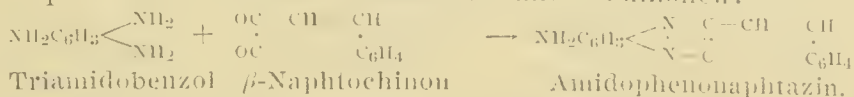
Toluphenazin  $\text{CH}_3.\text{C}_6\text{H}_3:\text{N}_2:\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 117<sup>0</sup>, aus Toluyldiamin und Brenzcatechin.  $\alpha,\beta$ -Naphthophenazin  $\text{C}_{10}\text{H}_6:\text{N}_2:\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp. 142<sup>0</sup>, entsteht ausser nach den allgemeinen Methoden (s. o.), auch aus Naphthylphenyl-nitrosamin  $\text{C}_{10}\text{H}_7 \begin{array}{c} \text{NO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_5$ , ähnlich wie Acridin (vgl. S. 552) aus Formyldi-



phenylamin; ebenso entsteht  $\beta,\beta$ -Naphthazin  $C_{10}H_6:N_2:C_{10}H_6$ , Schmp.  $243^{\circ}$ , aus  $\beta,\beta$ -Dinaphthylnitrosamin (B. 26, 185).  $\alpha,\beta$ -Naphthazin, Schmp.  $283^{\circ}$  (l. c.) ist zuerst aus Nitronaphthalin durch Glühen mit Kalk erhalten (Naphthase, Laurent 1840), wurde daher lange Zeit für Azonaphthalin gehalten; am leichtesten erhält man es durch Condensation von Nitroso- $\beta$ -naphthylamin mit  $\alpha$ -Naphthylamin. Phenanthrophenazin  $C_{14}H_8:N_2:C_6H_4$ , Schmp.  $217^{\circ}$ , aus Phenanthrenchinon und o-Phenylendiamin.

**Amidophenazine:** Durch Eintritt salzbildender Gruppen, wie  $NH_2$  und  $OH$ , werden die Phenazine in Farbstoffe verwandelt.

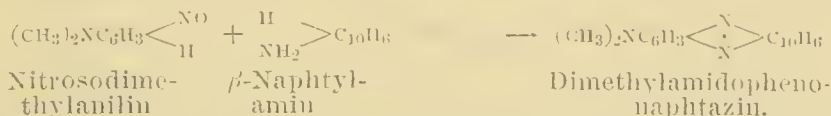
a. Monamidophenazine, Eurhodine entstehen: 1) analog den Grundkörpern aus amidirten o-Diaminen mit o-Chinonen:



2) Durch Einwirkung von aromatischen Monaminen auf o-Amidoazokörper:



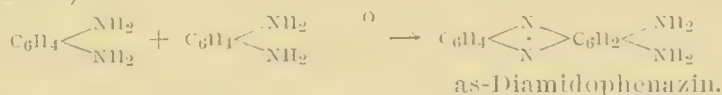
3) Durch Condensation von Chinondichlorimiden oder p-Nitrosodimethylanilin mit Monaminen, in denen die p-Stellung besetzt ist (ist diese frei, so entstehen Indamine S. 163):



Die Eurhodine sind schwache Basen, ihre Salze sind scharlachroth. Die rothe Lösung in conc.  $SO_4H_2$  wird beim Verdünnen schwarz, grün, schliesslich wieder roth, eine Erscheinung, die auf allmählicher Dissociation mehrbasischer nur bei Gegenwart conc. Säuren beständiger Salze beruht. Die ätherischen Lösungen fluoresiren gelbgrün. Beim Erhitzen mit Säuren geben die Eurhodine Oxyphenazine (s. u.); technisch sind sie nicht verwendbar.

Amidophenazin  $C_6H_4N_2C_6H_3NH_2$ , Schmp.  $265^{\circ}$ , ist aus Diamidophenazin durch Erhitzen mit Zinkstaub erhalten worden,

b. Unsym. Diamidophenazine entstehen durch Oxydation von o-Diaminen (S. 81):



c. Sym. Diamidophenazine, Toluylenrothgruppe: Sym. Diamidophenazine erhält man durch Oxydation von Indaminen (S. 163):



Statt des fertigen Indamins kann man auch das Gemisch eines p-Diamins mit einem m-Diamin oxydiren oder Chinondichlorimide auf ein m-Diamin einwirken lassen.

So entsteht **Toluylenroth**, sym. Dimethyldiamidotoluphenazin  $NH_2C_7H_7N_2C_6H_3N(CH_3)_2$  durch Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin mit m-Toluylendiamin (S. 81), wobei als Zwischenproduct Toluylenblau (S. 164) auftritt. Toluylenroth bildet orangerothe Nadeln, färbt Seide und

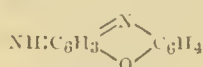
tamirte Baumwolle mit scharlachrother Nüance, und ist unter dem Namen *Neutralroth* technisch. Die einsäurigen Salze sind roth, die 2- und 3-säurigen, nur bei Gegenwart conc. Säuren beständigen Salzen blau bis grün gefärbt. Durch Entamidirung bildet es Dimethylmonamidotoluphenazin.

**Oxyphenazine**, *Eurhodole* bilden sich 1) aus den Amidophenazinen durch Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 180°; 2) synthetisch durch Condensation von o-Diaminen mit hydroxylirten o-Chinonen. Die Eurhodole gleichen in Farbe und Fluorescenz den Eurhodinen.

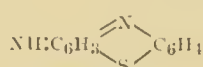
**$\alpha$ -Oxynaphthophenazin**  $\text{HOC}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4$  aus Amidonaphthophenazin oder durch Condensation von Oxy- $\beta$ -naphthochinon mit o-Phenylendiamin erhalten bildet zwei isomere Methyläther (B. 24, 2167).

Ähnlich wie die Monoxy- werden auch Dioxyphenazine gewonnen. Durch Condensation von o-Phenylendiamin mit Dioxydiketotetrahydronaphthalin, einem Einwirkungsproduct von unterchloriger Säure auf  $\beta$ -Naphthochinon (S. 402), entsteht: Naphthophenazinoxid  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_6 > \text{O}$ , ein aethylenoxydartiger Körper, der durch Salzsäure umgelagert wird in  $\beta$ -Oxynaphthophenazin  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{C}_{10}\text{H}_5\text{OH}$ , Schmp. 198° (B. 26, 617; A. 286, 61).

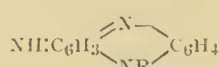
**Induline und Indone:** Die Induline und Indone haben zu den Phenazinen ähnliche Beziehung, wie die Oxazine und Oxazone (S. 574) zum Phenoxazin und die Thiazime und Thiazone zum Thiodiphenylamin (S. 576):



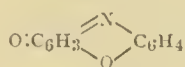
Oxazin



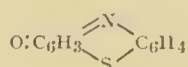
Thiazim



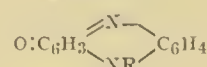
Indulin



Oxazon



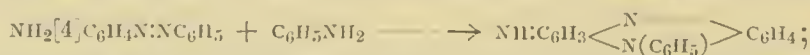
Thiazon



Indon.

Die Induline und Indone sind als Chinonanile, Indamine und Indophenole (S. 164) zu betrachten, in denen die beiden aromatischen Kerne noch durch die Gruppe NR mit einander verknüpft sind. Das Radikal (R) kann eine Alkyl- oder eine Alkylgruppe sein. Näher erforscht sind nur die phenylirten Derivate (A. 286, 187; B. 28, 1579).

Induline entstehen allgemein durch Erhitzen von p-Amidoazokörpern mit Monaminen bei Gegenwart von etwas Mineralsäure:



Als Zwischen- und Nebenproducte treten dabei p-Chinondiimidderivate auf, wie Chinondianil, Anilidochinondianil, Dianilidochinondianil oder Azophenin (S. 162) u. a., die als die eigentlichen Generatoren der Induline zu betrachten sind (B. 25, 2731).

Indone entstehen aus den Indninen beim Erhitzen mit starken Mineralsäuren, sowie synthetisch durch Condensation von o-Oxyparachinonen mit o-Diaminen (B. 28, 1714; vgl. Eurhodole).

Die Induline gehören zu den am längsten bekannten Anilinfarbstoffen (Caro und Dale 1865, Griess und Martins 1866), ihre Constitution wurde aber erst kürzlich aufgeklärt (O. Fischer und E. Hepp, A. 272, 306; vgl. B. 28, 1709, 2283).

Man theilt die Induline ein in:

- 1) **Benzolinduline**,  $\text{NH:C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ , welche vom Phenazin,
- 2) a. **Isorosinduline**,  $\text{NH:C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{H}_6$ ,  
b. **Rosinduline**,  $\text{NH:C}_{10}\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ , welche vom Naphthophenazin,
- 3) **Naphtinduline**,  $\text{NH:C}_{10}\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{H}_6$ , welche vom Naphtazin abgeleitet sind.

Als Abkömmlinge des p-Benzochinons haben die Benzolinduline und Isorosinduline einerseits, als Abkömmlinge des  $\alpha$ -Naphtochinons die Rosinduline und Naphtinduline andererseits unter sich grosse Aehnlichkeit. Die ersteren beiden Gruppen bilden violett bis blau gefärbte, schwer lösliche Salze; ihre Anwendung in der Kattundruckerei beruht auf ihrer Löslichkeit in Acetin (I, 464) (Acetindruck). Die Ros- und Naphtinduline sind starke Basen, deren Salze lebhaft rothe Färbung und Fluorescenz, sowie beim Verdünnen stark saurer Lösungen einen ähnlichen Farbenwechsel zeigen, wie die Safranine (s. d.).

**Benzolindulin**  $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3$ , Schmp.  $215^0$ , entsteht aus p-Amidoazobenzol und Anilin, als Nebenproduct bildet sich u. a. **Amidophenylbenzolindulin**  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{:N:C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $150^0$ , das durch Entamidiren Phenylbenzolindulin liefert. Erhitzt man das p-Amidoazobenzol mit p-Phenylendiamin, so entsteht ein Gemenge verschiedener amidirter Induline, welches das Paraphenyleneblau, einen geschützten Baumwollfarbstoff bildet (vgl. A. 286, 195).

Die Dimethylammoniumverbindung des **Isorosindulins**  $\text{Cl}(\text{CH}_3)_2\text{N:C}_6\text{H}_3(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{H}_6$  entsteht aus p-Nitrosodimethylanilin mit  $\alpha$ -Naphtylamin; ein Anilidoderivat dieser Verbindung ist das Basler Blau (A. 272, 311).

**Rosindulin**  $\text{NH:C}_{10}\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ , Schmp.  $199^0$ , entsteht aus Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin mit Anilin oder aus o-Oxy- $\alpha$ -naphtochinonimid mit o-Amidodiphenylamin (B. 24, 2167). **Phenylrosindulin**, Schmp.  $235^0$ ; seine Disulfosäure ist das Azocarmin (D. R. P. 45370).

**Naphtindulin**  $\text{NH:C}_{10}\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_{10}\text{H}_6$ , Schmp.  $250^0$ , wird aus Benzolazo- $\alpha$ -naphtylamin mit Naphtylamin und Anilin gewonnen (A. 262, 262; 272, 311); sein Anilidoderivat ist das Naphtylviolett; das Anilidoderivat des Phenylnaphtindulins, das Naphtylblau, entsteht u. a. durch innere Condensation von Benzolazo- $\alpha$ -naphtylphenylamin.

Den Naphtindulinen schliesst sich das **Magdalaroth** an (Hofmann, B. 2, 412), das aus Amidoazonaphtalin mit salzsaurem  $\alpha$ -Naphtylamin entsteht und wahrscheinlich folgende Constitution hat:  $\text{NHC}_{10}\text{H}_5 \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_{10}\text{H}_7) \end{smallmatrix} \text{C}_{10}\text{H}_5\text{NH}_2$  (B. 26, 2235).

Von den Indonen (vgl. 286, 242) findet das **Rosindon**  $\text{O:C}_{10}\text{H}_5(\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ , in Form seiner Sulfosäure als ponceanrother Farbstoff technische Verwendung (vgl. auch Safraninone und Safranole).

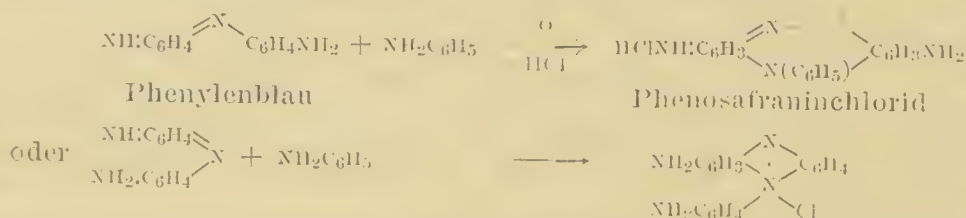
**Safranine.** Als Amidoderivate von Indulinen sind wahrscheinlich die Safranine zu betrachten, jedoch ist ihre Constitution noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Ihre starke Basicität, die durch Einführung von Acetylgruppen in den  $\text{NH}_2$ -Rest nicht herabgemindert wird, sowie der Umstand, dass aus dem Phenosafraninsalz eine anscheinend hydroxylhaltige Base erhalten wurde, führten zur Annahme einer ammoniumhydroxydartigen Structur der Safranine, welche sich derjenigen der Stilbazonium- und Phenazoniumbasen (S. 586, 588) anschloss. Neuere Arbeiten (B. 28, 1582) machen diese Auffassung unwahrscheinlich; man sieht vielmehr die Ursache der Basicität in der

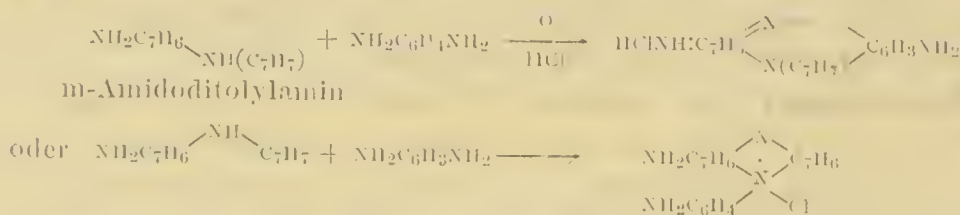


Chinonimidgruppe, welche in den Salzen, ähnlich wie bei den Rosanilinfarbstoffen (S. 354) durch Aufnahme von HCl n. s. w. fünfwerthig wird. Strittig ist ferner auch die Frage nach der Stellung der Amidogruppe in den Safraninen, da die Bildungsweisen sowohl die Annahme zulassen, dass die Amidogruppe den mittleren Phenylkern substituirt, als auch die, dass sie an dem äusseren Benzolkern steht.

Bildungsweisen der Safranine: 1) Oxydation des Gemenges von einem Indamin und einem Monamin:



2) Oxydation eines Gemenges von m-Amidoderivaten des Diphenylamins mit p-Diaminen oder Chinondichlorimiden:



Da indessen nach der letzteren Bildungsweise auch m-Amidotolylmethylamin mit p-Phenylendiamin zu einem Farbstoff mit Safranineigenschaften oxydirt wird, dem nur die Constitution:  $\text{NH}_2\text{C}_7\text{H}_6\text{N}=\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  zukommen kann (B. 28, 1579), ist wohl die erstere Formulirung und damit die Annahme der symmetrischen Stellung der Amidogruppe in den Safraninen vorzuziehen.

Die Safranine bilden beständige meist roth gefärbte einsäurige Salze. Die Lösungen in conc. Schwefelsäure oder Salzsäure sind grün und werden beim Verdünnen blau, dann roth (Dissociation unbeständiger, mehrsauriger Salze: vgl. Eucharidine S. 589), der umgekehrte Farbenwechsel erfolgt beim Säurezusatz zu verdünnten Salzlösungen. Eigenthümlich ist die Schwerlöslichkeit der Nitrate. Die alkoholischen Lösungen der Safranine zeigen starke gelbrothe Fluorescenz. Ueber die Structur der freien Basen s. o. Durch Reduction der Safranine entstehen Leukobasen, die bei Gegenwart von Alkali sehr schnell die Farbstoffe regeneriren.

Phenosafraninchlorid  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{Cl}$ , grünglänzende Blättchen oder stahlblaue Nadeln, bildet beim Kochen mit Baryt: Safranin (S. 593). Durch Kochen seiner Monodiazoverbindung mit Alkohol entsteht: Aposafraninchlorid  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{Cl}$ , das beim Erwärmen mit Anilin in Anilidoaposafranin ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5/\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4$ ) übergeht (B. 28, 1709). as-Dimethyl- und Diäthylphenosafranin (B. 28, 1356) werden aus Dimethyl- und Diäthyl-p-phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin gewonnen; das Dimethylphenosafranin liegt dem Farbstoff Fuchsia zu Grunde; ein Homologes desselben ist das Giroffle des Handels. n-Tetraäthylphenosafranin ist der violette Farbstoff Amethyst.

Tolusafranin  $\text{C}_{18}\text{H}_{13}(\text{CH}_3)_2\text{N}_4\text{Cl}$  bildet den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Safranins, welches in der Baumwoll- und

Seidenfärberei zum Hervorbringen scharlachrother und rosenrother Töne dient. Es wird erhalten aus p-Tolylendiamin (S. 592) mit 1 Mol. o-Toluidin und 1 Mol. Anilin, in der Technik aus dem Anilinöl für Safranin (S. 61), welches durch Diazotirung zum Theil in p-Amidoazotoluol übergeführt und dann durch Reduction in p-Tolylendiamin und o-Toluidin zerlegt wird.

Den Safraninen steht seiner Bildungsweise nach sehr nahe der Farbstoff Indazin  $C_6H_5N:C_6H_3(N_2C_6H_5)C_6H_3N(CH_3)_2$ , Schmp.  $218^{\circ}$ , der aus Diphenyl-m-phenylendiamin mit Nitrosodimethylanilin entsteht; der analog aus Nitrosoanilin mit Diphenyl-m-phenylendiamin entstehende nicht methylierter Körper ist mit Phenomauvein identisch, welches in naher Beziehung steht zum Mauvein (Perkin 1856), dem ersten technisch dargestellten Anilinfarbstoff. Das Mauvein wurde durch Oxydation toluidinhaltigen Anilins mit Bichromat oder  $PbO_2$  erhalten.

**Safraninone** und **Safranole** sind als Amido- und Oxyderivate der Indone zu betrachten; sie entstehen ähnlich den Safraninen aus m-Oxydiphenylaminen mit Nitrosodimethylanilin oder Nitrosophenol (B. 28, 270, 503, 1354, 1578). Safranol  $C_{18}H_{12}N_2O_2$  wird auch durch Kochen von Phenosafranin mit Barytwasser oder Kali gewonnen.

**Fluorindine:** Der einfachste Vertreter dieser Farbstoffklasse, das Homofluorinden, entspricht dem Triphendioxazin (S. 575):

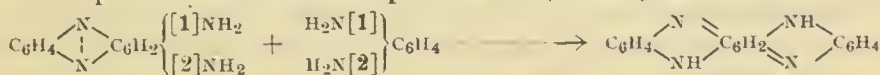


Triphendioxazin



Homofluorindin.

Wie dieses durch Oxydation von o-Amidophenol, so entstehen die Fluorindine durch Oxydation oder Erhitzen der Salze von o-Diaminen, wobei als Zwischenproducte as-Diamidophenazine (S. 589) auftreten:



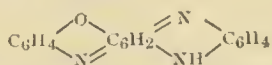
as-Diamidophenazin o-Phenylendiamin

Homofluorindin.

Die Fluorindine bilden meist grünlänzende, unzersetzt sublimirende, sehr schwer lösliche Krystalle, deren Lösungen prachtvolle, ziegelrothe Fluorescenz zeigen.

**Methylhomofluorindin**  $C_6H_4=(N_2H)\equiv C_6H_2\equiv(N_2\cdot CH_3)=C_6H_5$  entsteht aus HCl-Diamidophenazin mit Methyl-o-phenylendiamin (B. 28, 395). **Fluorindin**  $C_6H_4=(N_2\cdot C_6H_5)\equiv C_6H_2\equiv(N_2\cdot C_6H_5)=C_6H_4$  entsteht aus Azophenin (S. 162) durch Oxydation, sowie aus Phenylindulin (s. o.) durch Sublimation u. a. m. (B. 28, 293).

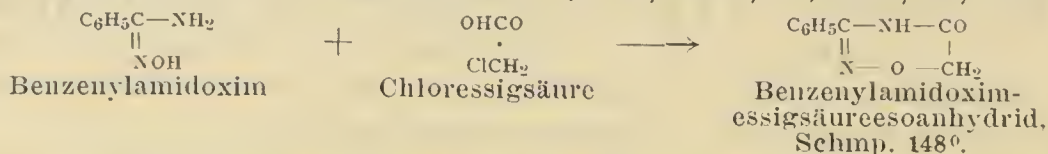
Ein gemischtes Oxazin-Phenazin ist das Triphenazinoxazin:



welches aus as-Dioxyphenazin mit o-Amidophenol oder aus Amidophenoxazon  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown N \end{array} C_6H_2 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{array}$  mit o-Phenylendiamin entsteht (B. 28, 299).

4. Substanzen mit triheteroatomigen sechsgliedrigen Ringen, welche ausser Stickstoff noch O- und S-Glieder enthalten, sind nur in geringer Zahl bekannt. Einige entstehen in ähnlichen Reactionen, wie entsprechende fünfgliedrige Ringderivate.

Wie die fünfgliedrigen Azoxime (S. 509) aus den Amidoximen mit Carbonsäurechloriden, so entstehen ihre sechsgliedrigen Ringhomologen aus Amidoximen mit  $\alpha$ -Chlorfettsäuren (B. 22, 3161; 27, 3353; 28, 1374):

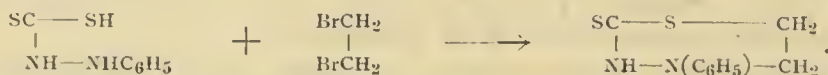


Den fünfgliedrigen Furazanen oder Azoxazolen (S. 508) entsprechen sechsgliedrige *Azoxazinderivate*. Durch Reduktion des Diisonitrosoaceton-dicarbonsäureesterhyperoxyds erhält man *Oxyazoxazindicarbonsäureester*:



aus welchem durch Umformung eine Reihe weiterer Azoxazinderivate dargestellt worden sind (B. 26, 999).

Den Thio-[b,b<sub>1</sub>]-diazolen (S. 510) homolog sind die *Thiodiazine* oder *Diazthine*; ein *n*-Phenylthiopentahydrodiazthin, Schmp. 94°, wird durch Condensation von Phenylsulfocarbaminsäure mit Äthylenbromid erhalten (B. 27, 2516):



*Benzoderivate der Diazthine* entstehen aus Phenylthiosemicarbaziden mit Salzsäure (B. 27, 861) (S. 115):

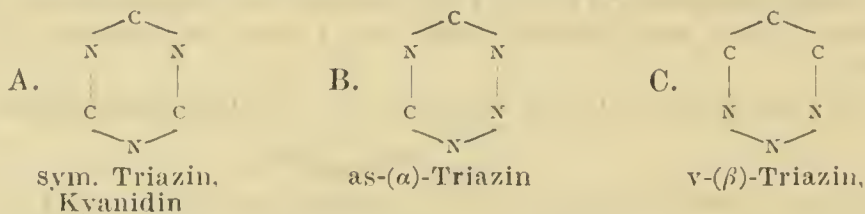


**Benzodiazthin, Phenylsulfocarbizin**, Schmp. 129°, wird durch Schmelzen mit Aetzkali zu *o*-Amidothiophenol gespalten. Ähnlich verhalten sich **Benzo-*n*-methyldiazthin**, aus *as*-Phenylmethylsemicarbazid, u. a. m.

Einen sechsgliedrigen Ring mit zwei S-Gliedern und einem N-Glied enthalten die *Thialdine* (I, 201), welche aus den Trithioaldehyden durch Einwirkung von Ammoniak, u. a. m. gewonnen werden.

## 5. Triazine.

Es sind Derivate aller drei möglichen metameren Triazine bekannt:

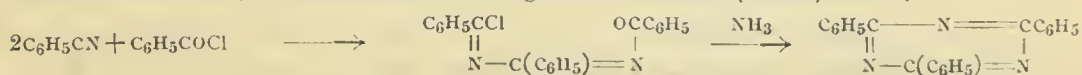


**A. Sym. Triazine, Kyanidine:** Der Formel des symmetrischen Triazins entspricht der hypothetische *Tricyanwasserstoff*, auf welchen man die Metalloctyanwasserstoffsäuren (I, 228) zurückführt. Derivate dieses Triazins sind ferner eine Reihe polymerer Cyanverbindungen, wie Cyanursäure, Sulfocyanursäure, Cyanurchlorid, Melamin, Isomelamin u. a., die bereits früher abgehandelt wurden.

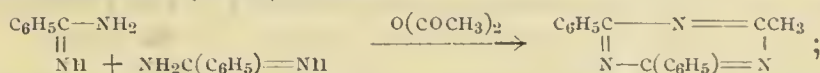
Alkyl- und Phenyllderivate des sym. Triazins oder Kyanidins erhält man



1) durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemenge von Benzonitril mit Benzoylchlorid oder Fettsäurechloriden; bei Anwendung von Benzoylchlorid verläuft die Reaktion, am besten unter Zusatz von Chlorammonium, wahrscheinlich folgendermassen (B. 25, 2263):



2) Durch Einwirkung von Fettsäureanhydriden auf aromatische Carbonsäureamidine (B. 25, 1624):



wie Fettsäureanhydride wirkt auch Carbonylchlorid unter Bildung von Oxykyanidinen (B. 25, 1424).

Die Kyanidine sind schwache einsäurige Basen und können mehr oder weniger leicht in  $\text{NH}_3$  und Carbonsäuren gespalten werden.

**Diphenylmethylkyanidin**  $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{N}_3$ , Schmp.  $110^\circ$ , aus Benzamidin und Acetanhydrid, liefert durch Oxydation Diphenylkyanidincarbonsäure, welche unter Verlust von  $\text{CO}_2$  leicht in **Diphenylkyanidin**  $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{HN}_3$ , Schmp.  $75^\circ$ , übergeht (B. 23, 2382). **Triphenylkyanidin**, **Kyaphenin**  $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3$  ist zuerst aus Benzoylchlorid und Kaliumcyanat (Clöëz, 1859), dann durch Polymerisation von Benzonitril mit conc.  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , aus Benzonitril, Benzoylchlorid und  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  (s. o.), sowie durch Einwirkung von Na auf ein Gemenge von Cyanchlorid und Brombenzol (*Constitutionsbeweis*) erhalten werden. Durch nascirenden Wasserstoff wird es in  $\text{NH}_3$  und Lophin (S. 493) gespalten. **Perchlortrimethylkyanidin**  $\text{C}_3(\text{CCl}_3)_3\text{N}_3$ , Schmp.  $96^\circ$ , entsteht durch Polymerisation von Trichloracetonitril.

**Diphenyloxykyanidin**  $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{N}_3$ , Schmp.  $289^\circ$ , aus Benzenylamidin mit  $\text{COCl}_2$  (vgl. B. 23, 163), bildet ein gut krystallisirendes Natriumsalz; mit  $\text{PCl}_5$  liefert es Diphenylchlorkyanidin, Schmp.  $139^\circ$ , welches sich wie ein Säurechlorid verhält, z. B. mit  $\text{NH}_3$  leicht in Diphenylamidokyanidin, Schmp.  $172^\circ$ , übergeht.

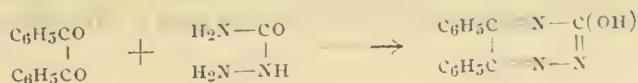
**Diamidokyanidine** sind die sog. Guanamine (I, 403), welche durch Erhitzen von fettsauren Guanidinsalzen, oder von Biguanid mit Fettsäuren entstehen:



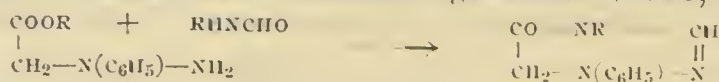
Ähnlich entsteht **Piperylamidokyanidin**  $\text{C}_3(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{NH}_2)\text{HN}_3$ , Schmp.  $194^\circ$ , aus Piperylbiquanid durch Erhitzen mit Ameisensäure, oder mit Chloroform und Kali schon bei  $0^\circ$  (B. 25, 525).

Ein **Trioxykyanidin** ist die normale Cyanursäure (I, 410), **Trichlorkyanidin** des Cyanurchlorid (I, 412), **Triamidokyanidin** das Melamin, **Oxydiamidokyanidin** und **Dioxyamidokyanidin** das Ammelid und Ammelin. (I, 419). Die Isocyanursäure und ihre Abkömmlinge sind als Derivate eines Triketohexahydrokyanidins zu betrachten.

**B. as-( $\alpha$ )-Triazine:** Von dem einfachen Ring sind nur wenige Abkömmlinge bekannt: **1,2-Diphenyl-3-oxy- $\alpha$ -triazin**  $\text{C}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{OH})\text{N}_3$ , Schmp.  $218^\circ$ , entsteht durch Condensation von Benzil (S. 373) mit Semicarbazid (B. 28, R. 110):



n-Phenyl- und n-Phenyl-n-alkylketotetrahydro- $\alpha$ -triazine werden durch Erhitzen des as-Phenylhydrazidoessigesters (S. 113) mit Formamid und substituirten Formamiden gewonnen (B. 28, 1228):



n-Diphenylketotetrahydrotriazin, Schmp. 205<sup>0</sup>, entsteht so mit Formanilid; ein isomeres n-Diphenylketotetrahydrotriazin  $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH} \\ || \quad \quad \quad | \\ \text{CO} \quad \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{N} \end{array}$ , Schmp. 174<sup>0</sup>, wurde aus Anilidoessigsäurephenylhydrazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CON}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{NH}_2$  (S. 113) mit krystallisirter Ameisensäure erhalten (B. 26, 2616).

Zahlreicher sind die Derivate des Benzo- oder Phen- $\alpha$ -triazins: Sie entstehen 1) durch Reduktion von sym-o-Nitrophenylacetylhydrazinen:



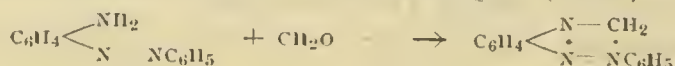
2) Durch Condensation von Formazylverbindungen (S. 117) beim Kochen mit starken Säuren (B. 25, 3206, 3540; 26, 2788):



Die Phen- $\alpha$ -triazine sind *gelb* gefärbte, krystallinische Verbindungen von alkaloidartigem Geruch und schwacher Basicität.

Phentriazin  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CN}_3\text{H})$ , Schmp. 75<sup>0</sup>, Sdep. 235–240<sup>0</sup>, wird aus o-Nitrophenylformylhydrazin durch Reduction, oder aus Formazylcarbonsäureester durch Anilin- und  $\text{CO}_2$ -Abspaltung gewonnen; Phenmethyltriazin  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CN}_3(\text{CH}_3)]$ , Schmp. 89<sup>0</sup>, Sdep. 250–255<sup>0</sup>, aus o-Nitrophenylacetylhydrazin; Phentriazylmethylketon  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CN}_3(\text{COCH}_3)]$ , Schmp. 114<sup>0</sup>, aus Formazylmethylketon.

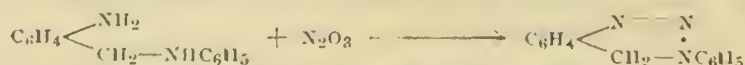
Verwandt mit den Phen- $\alpha$ -triazinen sind die Phendihydro- $\alpha$ -triazine, welche aus o-Amidoazoverbindungen mit Aldehyden entstehen, statt der zu erwartenden Alkylidenamidoverbindungen (B. 24, 1002, R. 948):



Die Phendihydro- $\alpha$ -triazine sind *farblose*, schwach basische, beständige Körper, welche ohne Zersetzung mit Salzsäure auf 150<sup>0</sup> erhitzt werden können.

Toln-n-tolyl- $\alpha$ -dihydrotriazin  $\text{C}_7\text{H}_6[\text{CH}_2\text{N}_3(\text{C}_7\text{H}_7)]$ , Schmp. 178<sup>0</sup>. Naphto-n-c-diphenyl- $\alpha$ -dihydrotriazin  $\text{C}_{10}\text{H}_6[\text{CHN}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ , Schmp. 193<sup>0</sup>, aus Benzol-azo- $\beta$ -naphtylamin mit Benzaldehyd.

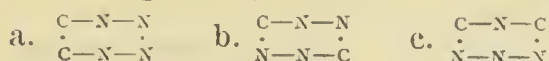
C. Vom  $\nu$ - oder  $\beta$ -Triazin leiten sich die Phendihydro- $\beta$ -triazine ab, welche als Ringhomologe der Azimidobenzole (S. 505) zu betrachten sind und sich aus den o-Amidobenzylaminen und o-Amidobenzamiden mit salpetriger Säure in ähnlicher Weise bilden, wie die Phendihydrometadiazine oder Dihydrochinazoline mit Carbonsäuren (S. 581):



Phen-n-phenyldihydro- $\beta$ -triazin  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{N}_3(\text{C}_6\text{H}_5)]$ , Schmp. 128<sup>0</sup> u. Z. (B. 25, 445). Phen-n-benzylidihydro- $\beta$ -triazin  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CH}_2\text{N}_3(\text{C}_7\text{H}_7)]$ , Schmp. 91<sup>0</sup> (B. 28, R. 383). Phenketodihydro- $\beta$ -triazin, Benzazimid  $\text{C}_6\text{H}_4[\text{CON}_3\text{H}]$ , Schmp. 212<sup>0</sup> u. Z., aus o-Amidobenzamid mit  $\text{N}_2\text{O}_3$  (J. pr. Ch. 37, 432; 43, 446; 48, 92).

## 6. Tetrazine.

Von den drei möglichen, metameren Tetrazinringen:



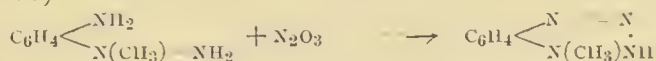
sind nur die ersten beiden in einigen Körperklassen vertreten.

a. Vom benachbarten Tetrazin leiten sich die **Osotetrazone** ab (I, 322), die aus den Osazonen durch Oxydation entstehen und als n-Dialkyl- oder Dialphyldihydro-v-tetrazine zu betrachten sind:

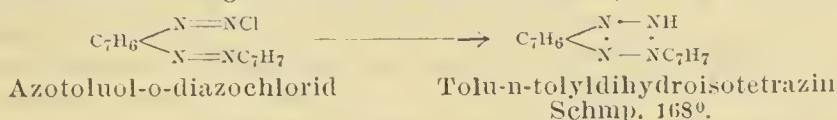


Sie gehen beim Erhitzen oder Behandeln mit Salzsäure und Eisenchlorid in Triazole (S. 504) über.

Ein Benzoderivat des v-Tetrazins ist das **Phen-n-methyldihydro-tetrazin**, Schmp. 62°, welches aus o-Amidophenylmethylhydrazin mit salpetriger Säure entsteht und den Phendihydro-β-triazinen (s. o.) entspricht (J. pr. Ch. 41, 176):



Dagegen sind die Isophendihydrotetrazine den Phendihydro-α-triazinen analog zusammengesetzt. Sie entstehen aus den Diazosalzen von o-Amidoazoverbindungen durch Reduction (S. 101) (B. 19, 1457; 21, 543):



b. Von dem symmetrischen **Tetrazin**  $\begin{array}{c} \text{CH}-\text{N}-\text{N} \\ \text{N}-\text{N}-\text{CH} \end{array}$  leiten sich einige Alphylderivate ab, die sich durch ihre intensiv rothe Färbung auszeichnen, gegen Säuren beständig sind, durch Alkalien jedoch zersetzt werden (B. 26, 2126; 27, 984, 3273):

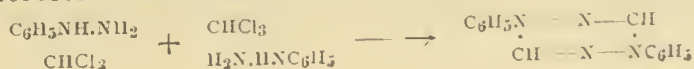
**Diphenyltetrazin**  $\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}_4$ , blaustichig rothe Blättchen, Schmp. 192°, entsteht sehr leicht durch Oxydation von **Dihydrodiphenyltetrazin**, gelbe Nadeln, das durch Einwirkung von überschüssigem Hydrazin auf Benzimidoäther gebildet wird:



Beim Erhitzen, durch gelinde Oxydationsmittel, auch schon durch den Sauerstoff der Luft wird das Dihydroderivat in das Tetrazin verwandelt, aus dem es durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig wiedergewonnen wird; beim Kochen mit den letzteren Reagentien geht die Reduction weiter, indem  $\text{NH}_3$  und **Diphenyltriazol** (S. 507) entsteht. Beim Kochen mit Salzsäure bildet das Dihydrodiphenyltetrazin z. Th. **Diphenyloxybiazol** (S. 509), z. Th. aber geht es in das isomere

**Isodihydrodiphenyltetrazin**  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C}-\text{NH}-\text{N}-\text{CC}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \quad \text{NH} \end{array}$ , Schmp. 258°, über, das

sich nicht mehr zu einem Tetrazin oxydiren lässt. n-Derivate dieses Isodihydrotetrazins gewinnt man auch synthetisch aus aromatischen Hydrazinen mit Chloroform und Kali:





n-Diphenylisodihydotetrazin, Schmp. 180<sup>0</sup>; n-Ditolylisodihydotetrazin, Schmp. 185<sup>0</sup> (B. 23, R. 250).

Ein Diketo hexahydotetrazin ist das

Diphenylurazin  $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{N} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{N} \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , Schmp. 264<sup>0</sup>, welches durch Erhitzen von Phenylsemicarbazid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NHCONH}_2$  und von Phenylcarbazinsäureester entsteht (B. 21, 2329; A. 263, 282). Ein isomeres Diphenylurazin bildet sich durch Einwirkung von  $\text{COCl}_2$  auf Natriumphenylhydrazin (B. 26, R. 20).

### Berichtigungen.

- S. 10 Z. 5 v. o. lies: 2-Dimethylcyclopentan-1,3-dicarbonsäure statt 2-Dimethylcyclopentanon-1,3-dicarbonsäure.
- „ 11 „ 22 „ o. „ C. statt D.
- „ 39 „ 11 „ o. „ Mesitylensäure statt Mesitylsäure.
- „ 48 „ 13 „ u. „ Diazoimido- statt Azimido-
- „ 56 „ 9 „ o. „ [2]- statt [4]-
- „ 56 „ 10 „ o. „ [4]- statt [2]-
- „ 82 „ 19 „ u. „  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1]\text{NH} \\ [2]\text{N} \end{Bmatrix} \geq \text{N}$  statt  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} [1]\text{NH} \\ [2]\text{H} \end{Bmatrix} \geq \text{N}$
- „ 97 „ 18 „ u. „ m-Diamidoazoxybenzol statt m-Diamidoazobenzol.
- „ 113 „ 22 u. 24 v. o. lies: n-Phenylketotetrahydro- statt n-Phenylketodihydro-
- „ 115 „ 13 v. o. lies: Phenylldithio- statt Phenylthio-
- „ 115 „ 15 „ o. „ Phenylthiopenta- statt Phenylpenta-
- „ 188 „ 13 „ u. „ Mesitylencarbon- statt Mesitylen-
- „ 191 „ 2 „ o. „ Aethylenbenzenylamidin statt Aethylenbenzenyldiamin.
- „ 202 „ 14 „ u. „ Dinitrophenylessigsäure statt Dinitroessigsäure.
- „ 228 „ 7 „ u. „ o-Chlormethylbenzanilid statt o-Chlormethylbenzamid.
- „ 228 „ 22 „ o. „ 190<sup>0</sup> statt 140<sup>0</sup>.
- „ 230 „ 27 „ o. „ Benzorthoxazinon statt Benzisoxazinon.
- „ 232 „ 15 „ o. „ o-Acetylbenzolcarbon- statt o-Acetylcarbon-
- „ 236 „ 14 „ u. „ 2-Methylisophthalsäure statt 2-Mesitylisophthalsäure.
- „ 240 „ 1 u. 2 v. o. ist der Satztheil: „und von  $\beta$ -Oxynaphthoësäure (Schmp. 216<sup>0</sup>) mit  $\text{MnO}_4\text{K}$ “ zu streichen (vgl. S. 405).
- „ 250 „ 20 v. o. lies: (S. 256) statt (S. 266).
- „ 311 „ 18 „ u. „ oder statt und.
- „ 320 „ 17 „ o. „ Röhren statt Kohlen.
- „ 327 „ 4 „ u. „ Sulfocamphyl- statt Sulfoamphyl-
- „ 378 „ 12 „ o. „ Diphenylacetylen statt Diphenylenacetylen.
- „ 388 „ 6 „ u. „ M. 10, 115 statt B. 10, 115.

# Alphabetisches Register.

Abkürzungen: sre = säure, verbdgn oder vbdgn = verbindungen.

- A.**  
a = ana 534.  
Abbaureactionen durch  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  34.  
Abietinsäure 330.  
Absinthöl 317.  
ac = alicyclisch 408.  
Acenaphten 31, 407.  
Acenaphtylen 407.  
Acet-aldehyd 65.  
— -amidophenetol 142.  
— -anilid 68, 178.  
— -anthranilsäure 203, 205, 552.  
Acetenylbenzol 263.  
Acet-essig-ester 117, 461, 485.  
— — — -condensation, intramoleculare 4.  
— — — -phenylhydrazon 113.  
— — — -säure-anilid 70.  
— — — -nitril 490.  
— -eugenol 213, 221, 223.  
— -ferulasäure 221, 223.  
Acetindruck 528, 591.  
Acetobrenzcatechin 213.  
Aceton 25, 39, 117.  
Acetonaphton 404.  
Aceton-di-carbonsre 108, 223, 528.  
— — — -essigsre 108, 515.  
— — — -oxalsäure 515.  
Aceto-nicotinsäure 529.  
— -nitril 69.  
Aceton-oxalester 25, 108, 218.  
— -phenylmethylhydrazin 463.  
Acetonyl-aceton 445, 453.  
— -methylisoxazolyketon 491.  
Aceto-oxycumaron 447, 460.  
Aceto-oxyphtalid 230.  
— -phenon 166, 178, 187, 250, 252.  
— — -acetessigsre 257.  
— — -aceton 245, 445.  
— — -alkohol 242.  
— — -carbonsäure 232.  
— — -chlorid 178.  
— — -oxim 68, 178.  
— — -sulfonsäure 180.  
Aceto-piperon 213.  
— -propylalkohol 448.  
— -thiënon 452.  
— -veratron 213.  
Acet-phenylhydrazid 107, 112, 510.  
— -tetrahydrochinolin 204.  
— -toluid 60.  
— -vanillinsäure 221.  
— -vanillon 213.  
— -xylid 61.  
Acetyl-acetophenon 245.  
— -acrylsäure 448.  
— -amido-benzoësre 464.  
— — -guanidin 507.  
— -amidrazon 116.  
— — -phenylhydrazon 504.  
Acetyl-anisol 213.  
— -benzoësäure 186.  
— -benzol 178.  
— -benzoyl 244.  
— -benzoylbenzoësäure 346.  
— -carbostyryl 541.  
— -chinaldin 541.  
— -chlorid 178.  
— -diphenylenoxyd 473.  
— -durol 179.  
Acetylen 25.  
— -phenetol 266.  
— -tetracarbonsreester 387.  
Acetyl-hexahydrokresol 313.  
— -indole 463.  
— -isatin 254, 468.  
— -mesitylen 179.  
— -methylisindazol 489.  
— -methylpentamethylen 9.  
— -naphtol 284, 404.  
— -phenylcarbaminsäure 77.  
— -phenylisindazol 343.  
— -piperidin 533.  
— -propionyl 25, 157.  
— -pyrrol 455, 457.  
— -toluol 179.  
— -trimethylencarbonsre 7.  
— -urethan 507.  
— -xylol 179.  
Acridine 65, 474.  
Acridinsäure 542, 552.  
Acridone 205, 339, 343, 553.  
Acridyl-acrylsäure 553.  
— -aldehyd 553.  
— -benzoësäure 552.  
— -carbonsäure 553.  
Acroleinphenylhydrazon 482.  
Acryl-aldehydophenoxy-essigsäure 267.  
— -diazoessigester 6.  
Adipin-keton 9.  
— -säure 293, 389.  
Aesculetin 154, 224, 280, 428.  
Aesculin 428.  
Aethandibenzoyldicarbonsäure 380.  
Aethenyl-amidophenol 141, 499.  
— -benzenylazoxim 199, 509.

- Aethenylphenylhydrazidin 116.  
 Aethindiphtalyl 380.  
 Aethoxy-acetamidochinolin 540.  
 — -acetophenon 567.  
 — -amidodiphenylamin 143.  
 — -benzidin 335.  
 — -benzoylacetone 567.  
 — -benzoylessigester 567.  
 — -chinolin 541.  
 — -cyanaminobenzol 204.  
 — -methylinol 466.  
 — -pyridin 527.  
 — -senfö 72 503.  
 Aethyl-acetanilid 68, 528.  
 — -äther 122.  
 — -anilin 63.  
 — -anthracen 419.  
 — -apocinchonoxysäure-lacton 566.  
 — -apocinchensäure 566.  
 — -azimidobenzol 506.  
 — -benzoesäuren 185.  
 — -benzol 38, 173.  
 — -benzoxazon 499.  
 — -chinolin 539.  
 — -cyclopentancarbonsäure 563.  
 Aethylen-aethyliden-äther 474.  
 — -anthranilsäure 471.  
 — -benzamidin 195, 194.  
 — -carbanilid 71.  
 — -diphenyldiamin 64.  
 — -diphenylsulfon 126.  
 — -dithioaethyliden 474.  
 — -glycolphenyläther 133.  
 — -harnstoff 495, 498.  
 — -imid 441.  
 — -isobutylidendiphenyldiamin 64.  
 — -naphtylen 407.  
 — -oxyd 440.  
 — -phenyldiamin 64.  
 — -phenylhydrazin 107.  
 — -selenharnstoff 503.  
 — -sulfid 441.  
 Aethylenthioharnstoff 495.  
 Aethyliden-anilin 65.  
 — -diacetessigester 46.  
 — -dibenzamid 190.  
 — -dinaphtol 406.  
 — -harnstoff 443.  
 — -phtalid 282.  
 — -propionsäure 28.  
 — -thioharnstoff 443.  
 Aethyl-indol 464, 468.  
 — -isatin 464, 468.  
 — -isindazolessigsäure 273, 489.  
 — -isocarbostyryl 549.  
 — -isochinolin 548.  
 — -isodiphenylharnstoff 71.  
 — -isophtalsäure 25, 236.  
 — -methyloxybenzoesäure 219.  
 — -naphtalin 391.  
 — -orthobenzoat 200.  
 — -phenol 131, 219, 461.  
 — -phenylharnstoffe 71.  
 — -phenylhydrazin 107.  
 — -piperylalkin 528, 557.  
 — -propylanilinmethylojodid 64.  
 — -pyridine 525, 561.  
 — -pyridon 527.  
 — -pyridylcarbinol 557.  
 — -pyridylketon 557.  
 — -tolnole 39.  
 — -vanillinsäure 431.  
 Albuminate 187, 462.  
 Aldehyd-ammoniak 520.  
 — -chloride 171.  
 — -collidin 525.  
 Aldehyde 36, 106, 108, 171.  
 Aldehydgrün 356.  
 Aldehydine 82, 174, 495.  
 Aldehyd-benzoösäure 232.  
 — -isophtalsäure 239.  
 — -oxyisophtalsäure 239.  
 — -phenoxyessigsäure 210, 460.  
 — -zimmtsäure 283.  
 Aldehydphenylhydrazon 108, 117.  
 Aldine 583.  
 Aldolcondensation 172, 523.  
 Alizarin 147, 233, 423.  
 Alizarin-amid 424.  
 — -blau 424, 535, 546.  
 — -bordeaux 425.  
 — -braun 425.  
 — -gelb 345.  
 — -grün 546.  
 — -orange 424.  
 Alkali-blau 356.  
 — -phenolate 214.  
 Alkine 523, 528.  
 Alkoxychinazoline 582.  
 Alkyl-acridiniumjodide 552.  
 — -benzole 33.  
 — -campher 328.  
 — -chinoline 537.  
 — -chinoliniumjodide 537.  
 — -halogenbenzole 45.  
 — -hydranthranole 421.  
 — -indole 456, 464.  
 — -isochinoline 238, 548.  
 — -oxanthranole 421.  
 — -pyridiniumvbdgn. 523, 531.  
 Allophansäurephenylester 135.  
 Alloxan 580.  
 Alloxazin 580.  
 Allozimmtsäure 271.  
 Allozimmtsäuredichlorid 251, 271.  
 Allyl-acetophenon 268.  
 — -anilin 533.  
 — -apionolmethylenäther 265.  
 — -benzol 168, 263.  
 — -benzoylessigester 284.  
 — -brenzcatechin 264.  
 — -brenzcatechinmethylenäther 265.  
 — -bromid 556.  
 Allylen 25.  
 Allyl-guajacol 264.  
 — -phenol 264.  
 — -phenylhydrazin 107.  
 — -pyridin 525, 556.  
 — -senfö 426.  
 — -veratrol 265.



- Aloë 150, 424, 429.  
 Aloëinsäure 429.  
 Aloin 429.  
 Alorcinsäure 429.  
 Alpha-toluylsäure 186.  
 —-xylylsäuren 187.  
 Alhyl 54.  
 Aluminiumchloridsynthesen 34.  
 Amarin 174, 493, 494.  
 Amarsäure 380.  
 Amethyst 592.  
 Amidine 195, 512, 595;  
   cyclische 82, 495.  
 Amid-jodide 193, 194.  
 —-natrium 56.  
 Amido-acetophenone  
   180, 243, 512, 539.  
 —-äthylbenzol 62.  
 —-äthylinden 383.  
 —-äthylmercaptan 502.  
 —-alizarin 424.  
 —-anilsäure 159.  
 —-anisol 158.  
 —-anthracen 420, 545.  
 —-anthrol 420.  
 —-azobenzol 94, 101,  
   162, 596.  
 —-azobenzolsulfosäure  
   100, 124.  
 —-azonaphthalin 394.  
 —-azotoluol 101.  
 —-azoverbindungen 80,  
   99, 101, 124.  
 —-benzaldehyde 176,  
   534.  
 —-benzidin 333.  
 —-benzoësrn 203, 205.  
 —-benzophenon 343,  
   415, 534.  
 —-benzolsulfosrn 123.  
 —-benzophenonoxim  
   343, 496.  
 —-benzothiazol 503.  
 —-benzoxazol 500.  
 —-benzoylameisensäure  
   254.  
 —-benzoylglyoxylsäure  
   257.  
 —-benzylalkohol 170,  
   209 575.  
 —-benzylamin 171.  
 Amido-benzylanilin 171.  
 —-benzylchlorid 170.  
 —-benzylmethylketon  
   463.  
 —-brompentoxazolin 573.  
 —-butylmethylketon 531.  
 —-campher 326.  
 —-carbostyrl 530.  
 —-chinaldin 540.  
 —-chinolin 540.  
 —-chinone 158.  
 —-chinoxalincarbonsre  
   587.  
 —-chlorstyrol 262, 462.  
 —-cumarsäure 278.  
 —-desoxybenzoïn 463.  
 —-diimidophenol 142.  
 —-dinitrophenol 142.  
 —-diphenyle 332, 473.  
 —-diphenylamin 104, 588.  
 —-dimethylanilin 81,  
   125.  
 —-diphenylenketon 415,  
   551.  
 —-ditolylamin 104, 592.  
 —-guanidin 512.  
 —-hexa-hydro-benzoë-  
   säure 297.  
 — — —-phenylessigsre  
   297, 544.  
 — — —-phenylpropion-  
   sre 297, 544.  
 —-hydratropasrn 206,  
   247, 248.  
 —-hydrocarbostyrl 206.  
 —-hydrozimmtsrn 206,  
   219, 250.  
 —-isopropylbenzol 62.  
 —-isopropylinden 383.  
 Amidol 142.  
 Amido-mesitylen 157 (s.  
   a. Mesidin).  
 —-methylinden 383.  
 —-methyltriazol 507.  
 —-naphthaline 392.  
 —-naphtochinon 401.  
 — — —-imid 404.  
 —-naphtoësäure 405.  
 —-naphtole 398.  
 —-naphtolsulfosrn 400.  
 —-nitrohydrozimmtsrn  
   206.  
 Amido-nitrophenylessig-  
   säure 206.  
 —-octylaldehyd 556.  
 —-oxazolin 498.  
 —-oxindol 206, 467.  
 —-oxyhydrinden 383.  
 —-oxyisopropylbenzoë-  
   säure 229.  
 —-pentamethylbenzol 61.  
 —-phenanthrene 411.  
 —-phenole 9, 27, 50, 54,  
   96, 127, 140, 151, 156,  
   161, 163, 499, 575.  
 —-phenol-sulfosäuren  
   144, 202.  
 — — —-naphthazin 589.  
 —-phenthiazim 576.  
 —-phenyl-acetylen 180,  
   263.  
 — — —-amidoacridin 553.  
 — — —-fettsäuren 206.  
 — — —-methylhydrazin  
   107, 553.  
 — — —-propionsäure 180,  
   281, 541.  
 — — —-toluoxazol 499.  
 — — —-toluthiazol 503.  
 — — —-urethan 81.  
 —-phtalid 230.  
 —-propiophenon 243.  
 —-propylbenzol 62.  
 —-propylvaleraldehyd  
   242, 556.  
 —-pyridin 525, 558.  
 —-salicylsäure 142.  
 —-styrol 262.  
 —-sulfonsre 66, 175.  
 —-terebenten 323.  
 —-tertiärbutylbenzol 57,  
   62.  
 —-tetrazol 513.  
 —-tetrazotsäure 513.  
 —-thiazole 500, 501.  
 —-thiazoline 502.  
 —-thiodiphenylamin 576.  
 —-thiophen 451.  
 —-thiophenole 145, 502.  
 —-thymol 157, 318.  
 —-triphenyl-carbinol  
   350.  
 — — —-methan 348.  
 —-valerianaldehyd 532.

- Amidoxime 199, 509, 594.  
 Amido-zimmtaldehyd 534  
 — -zimmtsre 272, 534.  
 — — -methylketon 534.  
 Amidrazone 112, 116, 506, 512.  
 [Amino-benzen] 58.  
 [— -butylphenyläther] 133.  
 [— -methandisulfosäure] 442.  
 [— -phen] 58.  
 [— -trimethylphen] 169.  
 Ammonchelidonsre 530.  
 Ammoniumsälze 108;  
     cyclische 123, 443.  
 Amygdalin 173, 246, 427.  
 Amygdonitrilglycosid 427  
 Amylbenzol 139.  
 Analgen 540.  
*Andropogon nardus* 319.  
 Anethol 211, 218, 264.  
*Anethum foeniculum* 264.  
*Angrecum fragans* 276.  
 Anhydro-acetophenon-  
     benzil 378.  
 — -basen 82, 140, 495, 502  
 — -bisdiketohydrinden 384.  
 — -ecgonin 563.  
 — -formaldehydanilin 64.  
 — -geraniol 307.  
 — -sulfaminbenzoësäure 208.  
 Anil 469.  
 Anil-acetessigester 70.  
 — -benzenylverb. d. g. n. 191  
 — -benzoylmalonsäure-  
     ester 536.  
 — -biguanid 115.  
 — -brenztraubensre 70.  
 Anilido-amidonaphtol-  
     äther 399.  
 — -brenzweinsäure 77.  
 — -crotonsäureester 70, 530, 541.  
 — -dimethylpyrrol 111.  
 — -essigsäure 69, 109.  
 — — -phenylhydrazid 113, 596.  
 Anilido-naphtöcsre 405.  
 — -naphtochinon 401.  
 — — -anil 404.  
 — -oxytoluchinon 161.  
 — -phenetid. in 142.  
 — -phenylcarbaminsre-  
     ester 71.  
 — -propionsäure 70.  
 — -pyrrole 110.  
 Anilin 56, 95, 98, 118, 129, 138, 143, 156, 158, 162, 163, 184 u. a.  
 — -blau 65, 356.  
 — -chlorhydrat 60, 65.  
 — -dikalium 57.  
 — -kalium 60, 99.  
 — -nitrat 60, 84.  
 — -öle 61, 593.  
 — -oxychlorphosphin 66.  
 — -salze 60.  
 — -schwarz 59.  
 Anil-succinimid 116.  
 — -uvitoninsre 70, 542.  
 Anis-aldehyd 211.  
 — -aldoxim 210.  
 — -alkohol 209.  
 Anisil 373.  
 — -säure 368.  
 Anisöl 211, 218, 264.  
 Anisoim 371.  
 Anisol 133, 138, 218.  
 Annidalin 132.  
 Anthracen 11, 31, 418.  
 — -äthylnitrat 419.  
 — -braun 425.  
 — -carbonsäure 421.  
 — -hexahydrir 421.  
 — -öl 32.  
 — -perhydrir 421.  
 — -sulfosäuren 420.  
 Anthra-chinolin 546.  
 — -chinon 345, 417, 421.  
 — — -carbonsäure 425.  
 — — -chinolin 546.  
 — — -sulfosrn 422.  
 — -chryson 221, 425.  
 — -flavinsäure 424.  
 — -hydrochinon 421.  
 Anthramin 420.  
 Anthranil 170, 176, 203, 206.  
 — -carbonsäure 204.  
 Anthranilsäure 203, 215, 235, 535.  
 Anthranol 345, 420.  
 — -carbonsäure 345.  
 Anthra-purpurin 425.  
 — -pyridinchinone 554.  
 — -pyridine 553.  
 — -rufin 424.  
 Anthrol 420.  
 Anthroxan-aldehyd 204, 244, 251.  
 — -säure 254.  
 Antifebrin 59, 68.  
 Antimonvbd. g. n., ar. 118.  
 Antipyrin 59, 106, 485, 554.  
 Apiol 265.  
 — -säure 154.  
 Apion 154.  
 — -carbonsäure 154.  
 Apotropon 560.  
 Apo-chinen 566.  
 — -chinin 565.  
 — -cinchen 566.  
 Apocineen 330.  
 Apo-codein 569.  
 — -morphin 569.  
 — -phyllensäure 570.  
 — -safranin 592.  
 ar = aromatisch.  
 Arabinose 446.  
 Arbutin 151, 426.  
 Aristol 132.  
*Arnica montana* 151.  
 Arrorobapulver 425.  
 Arsenanilidovbd. g. n. 66.  
 Arsenobenzol 119.  
*Artemisia santonica* 430.  
 — *cinæ* 313.  
 — -öl 317.  
 as = asymmetrisch.  
*Asa foetida* 148, 279, 330  
 Asaron 265.  
 — -säure 224.  
*Asarum europaeum* 265.  
 Aseptol 144.  
*Asperula odorata* 277.  
 Atro-glycerinsäure 250.  
 — -lactinsäure 187, 247, 274.



- Atropasäure 187, 247, 274, 560.  
 Atropin 247, 559, 560.  
 Atroxindol 206.  
 Auramin 344.  
 Aurantia 79.  
 Aurin 130, 344, 345, 358.  
 Aussalzen 120.  
 Azidine 116.  
 Azimethylen 442.  
 Azimide 82.  
 Azimido-benzoësren 205.  
 — -benzole 506.  
 Azimidol 107, 506.  
 Azimidotoluol 505.  
 Azine 571.  
 Azo-benzid 99.  
 — -benzoësren 207, 588.  
 — -benzol 50, 54, 87, 99, 102, 118, 503.  
 — — -azoresorcin 149.  
 — — -carbonsrn 207, 489.  
 — -camphenon 326.  
 — -carmin 591.  
 — -diphenylen 588.  
 — -farbstoffe 124.  
 — -naphtaline 394.  
 — -naphtole 398.  
 Azoniumbasen 107, 585.  
 Azo-opiansre 231, 235.  
 — -phenin 162.  
 — -phenole 143.  
 — -phenylen 207.  
 — -phenylmethyl 99.  
 — -rubin 396.  
 — -styrol 261.  
 — -sulfime 510.  
 — -verbindgn 48, 97, 107, 140; gemischte 91, 99; cydische 5; unsymmetrische 98.  
 — -violett 335.  
 Azox-azole 508.  
 — -azine 594.  
 Azoxime 509.  
 Azoxy-anilin 97.  
 — -benzoësäure 207.  
 — -benzol 50, 54, 97, 103.  
 Azoxylrole 99.  
 Azoxyverbindgn 48, 97, 103.  
 Azulin 359.
- Azulmverbindgn 443.  
 Azyline 102.
- B.**
- Badische Naphtylamin-sulfosäure 396.  
*Bärentraube* 426.  
 Baldriancampher 321.  
 Balsame 329.  
 Basler Blau 591.  
 Bannwollenblau 356.  
 Bayöl 265, 307, 310.  
 Belladonnin 560.  
 Benzal-acetessigester 172, 284.  
 — -aceton 172, 267.  
 — -äthylamin 174.  
 — -amidosulfonsre 175.  
 — -angelicalacton 284.  
 — -anilin 174.  
 — -azin 169, 174.  
 — -bromid 174.  
 — -bittersäure 274.  
 — -chlorid 38, 39, 174.  
 Benzaldehyd 37, 103, 166, 168, 173, 189, 255, 336.  
 — -phenylhydrazon 117, 174, 197.  
 Benzal-diacetylerster 174  
 — -diaethylacetessigester 284.  
 — -diaethyläther 174.  
 — -dimethyläther 174.  
 — -diphenylmaleid 375.  
 Benzaldoxim 168, 174, 199  
 — -carbonsre 230, 572.  
 Benzal-glutarsäure 286.  
 — -laevoxim 284.  
 — -laevulinsre 250, 284, 404.  
 — -malonsre 172, 270, 284  
 — -mesityloxyd 268.  
 — -phthalid 168, 374.  
 — -propionsäure 274.  
 Benz-amaron 380, 525.  
 — -amid 166, 190.  
 — — -bromid 194.  
 — — -chlorid 194.  
 — -amidin 196.  
 — -amidjodid 194.  
 — -anilid 190, 342.
- Benz-anilidimidechlorid 191.  
 — -aurin 357.  
 — -azimid 205, 596.  
 — -azurin 335.  
 Benzeine 357.  
 [Benzen] 30.  
 [Benzensulfosäure] 122.  
 Benzenyl-aethylendiamin 195 vgl. Aethylenbenzamidin.  
 — -amidin 196.  
 — -amidothiophenol 145, 169, 190, 195.  
 — -amidoxim 199.  
 — — -essigsäureesoanhydrid oder  
 — — -glycolsreesoanhydrid 200, 594.  
 — -azosulfimsulphhydrat 510.  
 — -azoximthiocarbinol 509.  
 — -carbonylazoxim 509.  
 — -dioxytetrazotsre 196, 512.  
 — -diphenyldinreid 196.  
 — -fluoroximessigsre 199.  
 — -hydrazidin 197.  
 — -hydrazoximaethyliden 199.  
 — -hydroxylaminessigsäure 199.  
 — -methoximchlorid 199.  
 — -nitroximessigsre 199.  
 — -oximidglycolsre 199.  
 — -oximidokohlensäure-ester 199.  
 — -oxytetrazotsre 197.  
 — -tetrazotsäure 197, 512  
 — -trichlorid 200.  
 — -verbdgn 188, 191.  
 Benz-glyocyamidin 204.  
 — -hydrazoin 103, 174, 442.  
 — -hydrol 338, 340, 341.  
 — — -benzoësre 338.  
 — — -dicarbonsre 345.  
 — — -tricarbonsrelacton 345.  
 — -hydroxamsäure 198.  
 — — -amid 199.



Benz-hydroximsäure-alkyläther 198.  
 — -hydroximsäurehaloide 199.  
 — -hydrilamin 340.  
 — -hydrilbenzoësäurelacton 345.  
 — -hydrildilactoncarbonsäure 345.  
 — -hydrilhydroxylamin 340.

Benzidam 58.

Benzidin 103, 156, 332.

— -farbstoffe 121, 334.

— -sulfon 334.

— -sulfosrn 125, 334.

Benzil 371.

— -carbonsren 374, 375.

— -dioxime 175, 253, 372, 509.

— -osotetrazon 504.

— -sre 367, 415.

Benzilotropein 560.

Benz-imidazole 82, 495.

— -imido-äther 190, 195.

— — -thioäther 195.

— -isoxazolgruppe 491.

— -isothiazol 170, 503.

— -kreatinin 204.

Benzo-azimidol 506.

— -bisimidazole 497.

— -chinon 156, 295.

— -diazthine 115, 594.

— -difurfurane 461.

— -diparadiazin 585.

Benzoë 183.

— -säure 15, 31, 37, 166, 178, 183, 190.

— — -anhydrid 189, 200.

— — -phenylester 134, 188.

— — -sulfinid 208.

— — -superoxyd 189.

— — -thionylhydrazon 207.

— — -trichlorid 200.

Benzoglyoxaline 495.

Benzoïn 172, 371, 498.

— -oxim 371, 466.

Benzol 12, 28, 30, 33, 128, 151, 184.

— -azoaethan 99, 107.

Benzol-azo-acetylaceton 117.

— — -dimethylamin 101

— — -diphenylamin 101.

— — -methan 99, 107.

— — -naphtalin 394.

— — -naphtoläther 399.

— — -naphtylanilin 394, 505.

— — -phenol 143.

— — -sulfonsäure 88.

Benzol-derivate 12, Bildung der Di-, Tri- und Tetraderivate 53, 54; Isomerie 15.

— -diazo-anilid 94

— — -piperidide 42, 94.

— -dicarbonsrn 233, 237.

— -disulfonsäuren 122, 147, 148.

— -disulfoxyd 126.

Benzoleinsäure 297.

Benzol-formeln 23.

— -hexachlorid 41, 289.

— -hydrazophenoläther 143.

— -induline 591.

— -modelle 24.

— -pentacarbonsre 240.

— -phthalin 359.

— -pyrogallolphtalid 361.

— -ringbildungen 24.

— -ringspaltungen 27.

— -sulfinsäure 125.

— -sulfochlorid 111, 122, 125, 127.

— -sulfodiazobenzolamid 122.

— -sulfon 126.

— — -hydrazid 122.

— -sulfonitramid 122.

— -sulfosäuren 122, 127, 145, 178, 184.

— -sulfosäurealkylester 122, 133.

— -theorie 12.

— -thiosulfonsäure 126.

— -tricarbonsrn 239.

— -trisulfosre 123, 153.

Benzo-metadiazine 580.

— -metathiazine 575.

— -metoxazine 573.

Benzo-morpholin 574.

— -naphto-paroxazin 574

— — -penten 414.

— -nitril 69, 75, 168, 175, 190, 193, 256, 595.

— -paradiazine 585.

— -paroxazine 573.

— -phenol 130.

— -phenon 338, 341, 366, 367.

— — -bromid 342.

— — -carbonsäuren 345.

— — -chlorid 342.

— — -oxim 190, 194, 342.

— — -sulfid 518.

— -pinakon 376.

— -pinakoline 376.

— -pyrazole 488.

— -pyrazolon 490.

— -pyridin 533.

— -pyrone 515.

— -pyrrodiazol 505.

Benzorthoxazinon 230, 572.

Benzo-thiamid 168.

— -thiazole 503.

— -thiophen 263, 461.

— -triazine 596.

— -trichlorid 38, 64, 129, 184, 189, 200.

— -trifurfurane 461.

Benzoxazole 140, 499.

Benzoyl-acetaldehyd 283, 479.

— -acetaldoxim 244.

— -acetessigester 178, 257.

— -aceton 245, 257, 539.

— -acetonitril 256, 490.

— -acrylsäure 284.

— -ameisensäure 352, 372.

— -amidophenylacrylsre 543.

— — -valeriansre 532.

— — -zimmtsre 191, 255, 273.

— — — -lactimid 191, 272, 441.

— -anthranilsre 203, 539.

— -azid 192.

— -benzoësäure 338, 346, 360, 391, 418.

- Benzoyl-benzimidchlorid 372.  
 — -brenztraubensre 257.  
 — -bromid 190.  
 — -butan 179.  
 — -carbinol 179, 241, 242, 252.  
 — — -chlorid 243.  
 — -chlorid 188, 189, 190, 200.  
 — -chlorimid 190.  
 — -crotonsäure 284.  
 — -cyanessigester 258.  
 — -cyanessigester-carbonsäure 260.  
 — -cyanid 253, 508.  
 — -dimethylanilin 343.  
 — -disulfid 189.  
 Benzoylen-harnstoff 205, 583.  
 — -guanidin 204.  
 Benzoyl-essigester 178, 249, 255, 280.  
 — -fluorid 189.  
 — -formaldehyd 243.  
 — -formoïn 379, 491.  
 — -formoxim 244.  
 — — -srechlorid 253.  
 — -glycocoll 191.  
 — -glycolsre 188, 191, 257.  
 — -glyoxylsäure 257.  
 — -hydrazin 191.  
 — -isatinsäure 254.  
 — -isobernsteinsre 259.  
 — -isonitrosoessigester 257.  
 — -jodid 189.  
 — -malonsreester 258.  
 — mesitylen 342.  
 — -nicotinsäure 554.  
 — -phenacylessigsre 379.  
 — -phenylalanin 248.  
 — — -hydrazin 191, 194.  
 — — -hydrazidophosphorsäure 475.  
 — — -hydrazimethylen 441.  
 — -picolinsäure 554.  
 — -piperidin 533.  
 — -propan 179.  
 — -propionaldehyd 244.  
 Benzoyl-propionsre 250, 256, 283, 356, 379.  
 — -sulfid 189.  
 — -superoxyd 173.  
 — -taurin 502.  
 — -tetramethylen 179.  
 — -trimethylen 179, 256.  
 — -verbindungen 188.  
 — -wasserstoff 173.  
 — -xylol 342.  
 Benz-phenylhydrazidimidchlorid 194.  
 — -pinakon 341.  
 Benzyl-acetamid 168, 169.  
 — -acetat 168, 183.  
 — -acetbernsteinsre 259.  
 — -acetessigester 256.  
 — -aceton 179.  
 — -acetophenon 376.  
 — -äther 167, 168.  
 — -aethylketon 179.  
 — -alkohol 166, 173.  
 — — -carbonsäure 227.  
 — -amidoacetaldehyd 547.  
 — -amin 60, 168, 195, 229, 503.  
 — -angelicalacton 283.  
 — -anilin 169.  
 — -arabinosid 167.  
 — -benzaldoxime 175, 441.  
 — -benzoësren 338, 345, 420.  
 — -benzol 338.  
 — -bernsteinsäure 258.  
 — -bromid 167, 561.  
 — -carbonimid 169.  
 — -chlorid 38, 39, 166, 167, 171, 184, 417.  
 — -chlormalonsäureester 258.  
 — -cyanid 187, 193.  
 — -desoxybenzoïn 377.  
 — -dimethylcarbinol 167.  
 — -dimethylsulfinjodid 168.  
 — -diphenyl 346.  
 — -disulfid 168.  
 — -dureole 339.  
 Benzylen-diamine 171.  
 — - $\gamma$ -thioharnstoff 170.  
 Benzyl-glutaconsreester 286.  
 — -glycolsäure 248.  
 — -harnstoff 169.  
 — -hydroxylamin 175.  
 Benzyliden-aceton 267, 380.  
 — -acetophenon 376.  
 — -acetoxim 547.  
 — -aethylamin 548.  
 — -amidoacetal 547.  
 — -anilin 169, 174, 550.  
 — -chlorid 174.  
 — -desoxybenzoïn 377, 380.  
 — -o-nitroacetophenon 471.  
 — -phenylhydrazin 168.  
 — -phthalid 374.  
 Benzyl-isocyanat 168, 169.  
 — -isophthalsäure 345.  
 — -jodid 167.  
 — -laevulinsäure 257.  
 — -maloncarbonsre 260.  
 — -malonsäure 247.  
 — -mesitylen 339.  
 — -methyl-carbinol 167.  
 — — -keton 179.  
 — -morpholin 573.  
 — -oxyvaleriansre 250.  
 — -pentaäethylbenzol 339.  
 — -phenol 339.  
 — -phenylketon 370.  
 — -phloroglucin 345.  
 — -phosphate 168.  
 — -senföl 169.  
 — -sulfhydrat 168.  
 — -sulfid 168, 374.  
 — -sulfon 168.  
 — -sulfosäure 168.  
 — -sulfoxyd 168.  
 — -tartronsre 248, 258.  
 — -terephthalsäure 345.  
 — -thioharnstoff 169.  
 — -tolnole 339.  
 — -xylol 339.  
 Berberin 231, 530, 571.  
 Berberonsäure 530.  
 Bergamottöl 307.  
 Bergapten 283.  
 Bernstein 330.



- Bernstein-säure 115, 151, 300, 363, 449.  
 — — -phenylester 135.  
 Besenginster 559.  
 Betaïn 140, 443.  
 Betel-öl 264.  
 — -phenol 265.  
 Bibrenzcatechin 335.  
 Bidesyl 378.  
 Bidioxymethylenindigo 212.  
 Biebricher Scharlach 399.  
 Bifluoren 415.  
 Bihydrochinon 335.  
 Bihydroisothujol 312.  
*Bilsenkraut* 559.  
 Bindschedler's Grün 164.  
 Bindungen, fließende 479.  
 Biphenol 335.  
 Biphenyl 331.  
 — -dicarbonsäure 336, 337.  
 [— -methylolid] 336.  
 — -sulfosäure 334.  
 Biresorcin 335.  
 Bis-acenaphtyliden 407.  
 — -diazoverbdgn 83.  
 — -diketohydrinden 380, 384.  
 — -dimethylazimethylen 483.  
 Bismarckbraun 81, 102.  
 Bis-methylbenzoylcarbinol 243.  
 — -pyrazole 478.  
 — -pyrazoline 483.  
 — -pyrazolone 484, 485.  
 — -tetrazol 513.  
 — -triazole 507.  
 Bitter-fenchelöl 310.  
 — -mandelöl 173, 427; unächtes 51.  
 — — -chlorid 174.  
 — — -grün 351.  
 Biuret 114, 508.  
 Blattgrün 431.  
 Blauholz 430.  
 Blausäure 138, 157, 173, 191, 427.  
 Bleitetraphenyl 120.  
*Bockshornsamen* 557.
- Borneocampher 321,  
 Borneol 319, 321, 323.  
 Bornyl-amin 322.  
 — -chlorid 321.  
 Brandharze 32.  
 Brasilienholzextract 140.  
 Brasilin 430.  
 Brenzcatechin 9, 27, 28, 144, 145, 146, 147, 148, 149, 155, 220.  
 — -carbonsäure 220.  
 — -sulfid 147, 148.  
 Brenz-schleimsäure 388, 445, 447.  
 — -traubensäure 25, 108, 236, 336, 448, 536.  
 — — -aldehydrazon 109, 117.  
 — — -anilidchlorid 69.  
*Briganum hirtum* 132.  
 Brillant-gelb 369.  
 — -grün 351.  
 Brönnner'sche Säure 396.  
 Brom-acetanilid 70, 471.  
 — -acetophenon 180, 243.  
 — -acettoluidin 46.  
 — -aethyl-malonsäure 6.  
 — — -phenyläther 133.  
 — -anilsäure 159.  
 — -acrylsäure 7.  
 — -benzaldehyd 176.  
 — -benzoësäure 16, 201, 215.  
 — -benzol 15, 43, 182, 184.  
 — — -sulfosäure 123.  
 — -benzophenon 342.  
 — -benzyl-alkohol 170.  
 — — -bromid 170, 410, 417,  
 — -campher 325.  
 — — -sreanhydrid 327.  
 — -collidin 528.  
 — -cumin 277, 469.  
 — -cyclohexan 291.  
 — -dioxybenzoësäure 223.  
 — -diphenyl 332.  
 — -hydratopasre 248,  
 — -hydrozimmtsäure 250, 261.  
 — -isodehydracetsäure 448.
- Brom-mandelsäure 246.  
 — -nitrobenzoësäure 16, 202.  
 — -nitrobenzole 137.  
 — -oxyindon 383.  
 — -pentamethylbenzol 47.  
 — -phenol 127, 136, 147.  
 — -phenylindoxazen 343.  
 — -phthalid 230.  
 — -pikrin 28.  
 — -protocatechusre 233.  
 — -propylen-*γ*-harnstoff 573.  
 — -propyltolylamid 502.  
 — -pseudocumol 39.  
 — -styrol 173, 262.  
 — -xylol 47,  
 — -zimmtsäure 255, 271, 272.  
 Borverbdgn. arom. 118.  
 Brucin 525, 568.  
 Buchenholz-kresol 153.  
 — -theer 131, 147, 148, 157.  
 Bülow'sche Reaction 112.  
 Butenyltrioxybenzolmethylenäther 265.  
 Butyl-benzole 40.  
 — -phenylketon 179.  
 Butyro-acetophenon 245.  
 — -lactam 459.  
 — -lacton 6.  
 — -phenon. 179.  
 Buzylen 118.  
 — -verbindungen 38, 96, 118.
- C.
- Caesalpinaarten* 223, 430.  
 Cajeputöl 313.  
 Campecheholz 430.  
 Camphar-gruppe 318.  
 — -säure 326, 337.  
 Camphel-alkohol 321.  
 — -amin 322, 325.  
 Camphen 319.  
 Camphenylglycol 32.  
 Campher 8, 9, 38, 40, 132, 179, 319, 320, 323.



- Campher-chinon 326.  
 — -dioxim 326.  
 — -methylen-carbonsre 328.  
 — -öl 319.  
 — -oxim 325.  
 — -phoron 326.  
 — -pinakon 322.  
 — -säure 10, 326.  
 Campheryl - hydroxyl-amin 327.  
 — -malonsäureester 329.  
 Camphol 321.  
 Campholaeton 327.  
 Camphol-alkohol 321.  
 — -amin 323, 325.  
 Campholen 319.  
 — -säure 325.  
 Campholsäure 319, 325.  
 Camphoronsäure 324, 328.  
 Camphosäure 319.  
 Camphylamin 322.  
*Cannabis sativa* 557.  
 Cantharen 291, 430.  
 Cantharidin 291, 430.  
 Cantharsäure 291, 430.  
 Carbaminsäurephenyl-ester 135.  
 Carbanil 71, 74.  
 Carbanilid 71.  
 Carbanilidobenzaldoxim 175.  
 Carbanilsäure 70.  
 Carbazol 332, 356, 473.  
 Carbazotsäure 138.  
 Carbinol-benzoësre 227.  
 — -benzoylessigsre 260.  
 — — -propionsäure 260.  
 — -bromidbenzoësre 229.  
 — -cinchomeronsre 530.  
 — -hydrozimmtsre 384.  
 Carbodiphenylimid 71, 73, 75.  
 Carbonsäure 130.  
 Carbonmandelsäure 259.  
 Carbonyl - amidophenol 141, 499.  
 — -amidothiophenol 145.  
 — -benzenylazoxim 200.  
 — -thiocarbanil 443.  
 Carbo-phenylglyoxylsre 260, 397.  
 Carbo-pyrotitarsre 448.  
 — -pyridylglycerinsäure 529.  
 — -pyrrylglyoxylsre 457.  
 — -styril 204, 273, 540.  
 — — -carbonsäure 177, 284, 285; vgl. 542.  
 — — -säure 204.  
 Carbylamine 58, 112.  
 Cardamomenöl 310.  
 Carminsäure 218, 402, 431.  
 Carthamin 431.  
 Carvacrol 40, 131, 132, 311, 317, 323.  
 Carvacrotinaldehyd 211.  
 Carven 308.  
 Carvenon 317.  
 Carveol 317, -methyläther 315.  
 Carvestren 310.  
 Carvol 132.  
 Carvo-menthen 311.  
 — -menthol 312.  
 — -menthylamin 315.  
 Carvon 295, 311, 317.  
 Carvotanacetone 317.  
*Carvum carvi* 132.  
*Cassia*arten 425.  
 Cassiaöl 267.  
 Castoreum 130.  
 Catechin 147, 153, 221, 225.  
 — -säure 225.  
 Catechu 225.  
 — -gerbsäure 225.  
*Cetraria vulpina* 379.  
 Cetylbenzol 41.  
 Cevadin 568.  
 Chavibetol 265.  
 Chavicol 264.  
 Chelidamsäure 530.  
 Chelidonsäure 515, 530.  
 Chinaalkaloide 539.  
 Chinacetophenon 213.  
 Chinagerbsäure 226.  
 Chinaldin 177, 203, 538.  
 — -säure 542.  
 — -synthesen 535.  
 Chinalizarin 425.  
 Chinarinde 297.  
 Chinarothe 226.  
 Chinasäure 150, 156, 297, 563.  
 Chinazolin 580.  
 Chinazolone 177.  
 Chinen 566.  
 Chinhydrone 151, 157, 158.  
 Chinid 298.  
 Chinidin 542.  
 Chinin 530, 533, 542, 564.  
 — -säure 542, 566.  
 Chinisatin 257, 541, 544.  
 Chinit 156, 291.  
 Chinizarin 424.  
 Chinochinolin 546.  
 Chinogene 157.  
 Chinolin 51, 58, 91, 177, 206, 520, 535, 538, 540, 567.  
 — -aldehyd 538, 541.  
 — -carbonsren 537, 541, 566.  
 — -derivate 70, 258, 464.  
 — -gelb 538.  
 — -milchsäure 538.  
 — -phenetol 566.  
 — -phenol 539, 566.  
 — -roth 548.  
 — -säure 529, 530.  
 Chinolone 537.  
 Chinone 27, 80, 81, 82, 101, 124, 125, 139, 142, 144, 156, 159, 163, 461.  
 Chinon-anile 162.  
 — -chlorimid 142, 162, 163.  
 — -dianil 65, 162.  
 — -diimid 590.  
 — -dioxime 15, 51, 139, 157, 161.  
 — -dioximdicarbonsäure-ester 302.  
 — -hydrazone 143.  
 — -imide 101, 162.  
 — -monoxim 80, 139, 156, 157.  
 — -tetrabromid 157, 294.  
 — -tetrahydrotetracarbonsäureester 303.  
 Clinophenol 540.  
 Clinophthalon 538.  
 Chinotoxin 565.  
 Chinoxaline 70, 82, 373, 585.

- Chinoyl 156, 159.  
 Chlor-acetessigester 135, 461.  
 — -acetophenon 180, 243.  
 — -äthylbenzol 168.  
 Chloral 64, 236.  
 — -acetophenon 257.  
 Chloralid 475.  
 Chlor-anil 158, 159.  
 — -anilamid 158.  
 — -anilaminsäure 159.  
 — -anilin 96.  
 — -anilsäure 9, 159.  
 — -benzaldehyde 176.  
 — -benzoësäure 201, 215.  
 — -benzol 42, 127.  
 — -benzoltetrachlorid 290.  
 — -benzophenonoxim 343.  
 — -benzotrichlorid 216.  
 — -campher 319, 325.  
 — -carbonylphenylphor-säuredichlorid 216.  
 — -chinaldin 536.  
 — -chinazoline 582.  
 — -chinolin 540.  
 — -cyan 74.  
 — -dinitrobenzol 103.  
 — -toluol 167.  
 — -toluylsäure 229.  
 [— -hexandion] 293.  
 — -hydratropasäure 247, 248.  
 — -hydrozinimtsre 250.  
 — -indoncarbonsre 383, 390.  
 — -isonitrosoacetophe-non 253.  
 — -kohlenstoff, *Julin's* 43.  
 — -methylbenzoësäure 228, 229.  
 — -methyltrichlortolimi-dazol 496.  
 — -naphtalin 391.  
 — -naphtochinon 401, 402.  
 — -nitrobenzole 137.  
 — -nitrocampher 325.  
 Chloro-benzil 373.  
 — -benzol 174.  
 — -form 112, 210, 217, 236.  
 Chlorophyll 431.  
 Chlor-oxalsäureester 253.  
 — -oxyphenoxazon 575.  
 — -phenol 136, 147.  
 — — -disulfosäure 152.  
 — -phenylparaconsre 258.  
 — -phenylsenföl 503.  
 — -phthalazin 226, 578.  
 — -pikrin 28.  
 — -propylbenzol 168.  
 — -pyridin 9, 455, 526.  
 — -styrol 262.  
 — -suberensäure 11.  
 — -suberonsäure 11.  
 — -sulfonsäure 120, 126.  
 — -toluol 38.  
 — -trinitrobenzol 103.  
 — -vinylbenzoësre 185.  
 — -xylol 46.  
 — -zimmtsäuren 270, 272.  
 Chromotrop 399.  
 Chromylchlorid 36, 171.  
 Chrysamin 334.  
 — -säure 424, 429.  
 Chrysanilin 352, 553.  
 Chrysanissäure 83, 205.  
 Chrysarobin 425.  
 Chrysazol 420.  
 Chrysen 31, 381, 405, 413.  
 — -chinon 413, 416.  
 — -keton 413.  
 — -fluoren 413, 414.  
 — -säure 413.  
 Chrysin 516.  
 Chrysophansäure 425.  
 Chrysophenin 369.  
 Cicutaöl 174.  
*Cicuta virosa* 40, 174, 279.  
 Cinchen 566.  
 Cincholoiponsäure 565.  
 Cinchomeronsre 529, 566.  
*Cinchona*arten.  
 Cinchonidin 564.  
 Cinchonin 525, 530, 538, 541, 542, 564.  
 — -säure 541, 542.  
 Cinchonsäure 529.  
 Cinchotenin 565.  
 Cinchotoxin 565.  
 Cineol 312, 313.  
 — säure 313.  
 Cimen 308.  
 Cinnamenyl-acrylsäure 274, 281.  
 — -ameisensäure 283.  
 — -angelicasäure 281.  
 — -crotonsäure 281.  
 — -cyanaacrylsäure 285.  
 — -malonsäure 285.  
 Cinnamylmethyleketon 267.  
 Cinnamylidenacetoxim 542.  
 Cinnolinderivate 281, 578.  
 Citraconanil 77.  
 — -säure 77.  
 Citraconsäurehydrid 363.  
 Citral 35, 307.  
 Citramid 531.  
 Citrazinsäure 531.  
 Citren 308.  
 Citronen-öl 308.  
 — -säure 462.  
*Citrusarten* 283, 308, 429.  
*Citrus laburnum* 558.  
 Cocain 270, 562.  
*Coccoloba uvifera* 225.  
*Coccus cacti coccinelli-feri* 431.  
 Cochenille 431.  
 Codein 568.  
 Coerulein 363.  
 Coerulignon 153, 335.  
 Collidin 525.  
 — -dicarbonsäure 530.  
 Colophonium 239, 320, 330.  
 Conchinin 564.  
 Condensation aromat-ische 26.  
 Conicein 531, 555.  
 Coniferin 212, 221, 267, 427.  
 Coniferylalkohol 267, 427.  
 Congo-gelb 334.  
 — -roth 396.  
 Conhydrin 531.  
 Coniin 555.  
 — -säure 556.  
 Convolvulin 428.  
 — -säure 429.  
 Conylen 556.  
 Conylurethan 556.  
 Conyryn 525, 556.



- Copellidin 533.  
 Corallin 358, 359.  
 Coriandrol 307.  
 Cotarnin 570.  
 Cotarnsäure 570.  
 Cotoin 345.  
 Creolin 131.  
 Cresolin 131.  
 Croceiusäure 399.  
 Crotonaldehyd 172.  
 Crotonylen 25.  
 Cubebin 267.  
 Cudbear 150.  
 Cumalin 514.  
 — -säure 239, 514, 530.  
 Cumaraldehyd 267.  
 Cumarilsäure 277, 461.  
 Cumarin 129, 215, 275, 277, 515.  
 — -carbonsäure 285.  
 — -dibromid 277, 460.  
 — -propionsäure 285.  
 — -säure 277.  
 Cumaron 263, 266, 410, 413, 461.  
 Cumaroxim 277.  
 Cumarsäuren 219, 275, 276, 278, 429.  
 Cumazonsäuren 229, 573.  
 Cumidin 462.  
 Cumin-aldehyd 40, 174.  
 — -alkohol 40, 167, 174.  
 Cuminil 373.  
 — -säure 368.  
 Cuminoil 371.  
 Cuminol 174.  
 — -aceton 268.  
 Cuminsäure 39, 174, 186.  
*Cuminum Cyminum* 40, 174.  
 Cumobenzylamin 169.  
 Cumol 39.  
 Cumomellibenzylalkohol 166.  
 Cumylamin 169.  
 Cumylendiazosulfid 511.  
 Curcumin 431.  
 Cyan-acetophenon 232, 244, 256.  
 — — -carbonsäure 260.  
 — -alkyle 580.  
 — -amin 575.  
 Cyan-benzalchlorid 230, 231, 332.  
 — -benzaldehyd 232.  
 — -benzoësäure 230, 234, 235, 236, 237.  
 — -benzol 193.  
 — -benzyl-alkohol 228, 229.  
 — — -amin 228.  
 — — -chlorid 228, 229.  
 — — -cyanid 238.  
 — — -essigester 239.  
 — -campher 328.  
 — -chlorid 75.  
 — -cumarin 285.  
 — -diphenylmethan 345.  
 — -hydrozimmtsre 239, 384.  
 — -imidoessigsäure 509.  
 Cyanine 537.  
 Cyan-methylenecampher 328.  
 — -naphtaline 406.  
 — -phenylessigsäure 238.  
 — -phenylhydrazin 116, 507.  
 — -triphenylmethan 360.  
 — -phenyl-*p*-carbostyrl 343.  
 — -pyridin 526.  
 — -säure 135, 161.  
 — -toluole 193.  
 Cyanurchlorid 76, 594.  
 [Cyclo-diolefine] 2.  
 [— -heptan] 10.  
 [— -heptanon] 10.  
 [— -hepten] 10.  
 [— -hexadien] 2, 290.  
 [— -hexan] 288, 289.  
 [— -hexan-diol] 291.  
 [— — -dion] 293.  
 [— — -hexol] 292.  
 [— -hexanol] 291.  
 [— — -carbonsäure] 297.  
 [— -hexanon] 293.  
 [— -hexantriol] 292.  
 [— -hexantriön] 2.  
 [— -hexen] 2, 290.  
 [— -hexenol] 292.  
 [— -olefine] 2.  
 [— -paraffine] 1, 4.  
 [— -pentan-carbonsre] 9.  
 [Cyclo-pentan-diondicarbonsäure] 10.  
 [— -pentanon] 9.  
 [— -penten] 8.  
 [— -propan] 6.  
 Cymol 25, 40, 132, 167, 174, 179, 186, 313, 323.  
 Cymophenol 132.  
 Cytisin 558.

# D.

*Daemonorops Draco* 183.

Dahlia 356.

Dahl'sche Säure 292.

Dambonit 292.

Damböse 292.

*Daphne mezereum* 279

Daphnetin 280.

Daphnin 428.

*Datura stramonium* 559.

Dehydracetsre 150, 514.

Dehydro-schleimsre 448.

— -thiotoluidin 146, 503

Dekahydro-carbostyrl 544.

— -clinolin 544.

— -naphtalin 410.

Dermatol 224.

Desaurin 370.

Desoxy-anisoil 370.

— -benzoil 369, 370, 380.

— -benzoilbenzyliden-acetophenon 525.

— -benzoilcarbonsre 374

— -toluoil 370.

Desyl-acetophenon 378, 445.

— -anilid 371.

— -bromid 371.

— -essigsre 375.

Diacetamidoacetyl-diselenid 503.

Diacetyl 25, 157.

Diacetyl-adipinsäure 7.

— -benzol 227.

— -cyanbenzylecyanid 238.

— -glutarsäure 27.

— -osotriazon 110.

— -phenylhydrazon 109.



- Diacetyltetramethylenedicarbonsäure 8.  
 Diacipiperazin 585.  
 Diaethenylazoxim 509.  
 Diaethyl-acetophenon 179.  
 — -anilin 63.  
 — -anilinmethyljodid 64.  
 — -benzol 40.  
 — -diphenyltetrazon 117.  
 Diaethylen-diphenyldiamin 64.  
 — -disulfid 571.  
 — -oxyd 571.  
 Diaethyl-hexahydrobenzol 289.  
 — -indigo 472.  
 — -ketohexamethylen 293.  
 — -methyl-amidopyrimidin 580.  
 — — -benzol 41.  
 Diaethyl-phenol 133.  
 — -succinylobernsteinsäureester 302.  
 — -terephthyl 227.  
 Diagonalformel des Benzols 23.  
 — des Pyridins, Chinolins, Acridins 534.  
 Dialdehyde arom. 27.  
 Dialkyl-aniline 64, 102.  
 — -benzoylessigsäuren 177, 256.  
 — -oxinidechloride 493.  
 Diamido-benzein 358.  
 — -benzoesäuren 21, 80, 205.  
 — -benzol 20, 80.  
 — -benzophenone 344, 415.  
 — -carbazol 333, 334.  
 — -chinonimid 162.  
 — -chinoxalin 586.  
 — -dimethyldiphenyl 333.  
 — -dinaphthyl 406.  
 — -dioxychinon 159.  
 — -diphenyl 103, 104, 156, 332, 473.  
 — -diphenylamin 163.  
 — — -carbonsäure 207, 337.  
 — — -disulfid 146.  
 Diamido-diphenylenoxyd 334, 473.  
 — -diphenylmethan 64, 339.  
 — — -oxyde 142.  
 — -diphenylsulfid 146.  
 — -dipropylelessigsäure 551.  
 — -ditolyle 104.  
 — -ditolylsulfid 146.  
 — -fluoren 337.  
 — -mesitylen 81, 226.  
 — -phenazin 81, 589.  
 — -phenylacridin 552.  
 — -phenyltolyl 333.  
 — -pseudocumol 81.  
 — -pyrazol 481.  
 — -resorin 159.  
 — -stilben 369.  
 — -tetraoxybenzol 155, 159, 160.  
 — -thiodiphenylamin 576.  
 — -toluol 81.  
 — -triphenylcarbinol 350.  
 Diamidrazon 116.  
 Diamine 64, 80, 163, 170; dibenzoylirte 496.  
 Diaminschwarz 335.  
 Diamyl-hydrochinon 151.  
 — -resorcin 149.  
 Dianilido-chinon 157, 158, 159, 162.  
 — -toluchinon 161.  
 Danisidin 335.  
 Dianthryl 420.  
 Diazid der Sulfanilsäure 90, Diazide, cyclische 124.  
 Diazine 577.  
 Diazo-amido-benzoesäure 207.  
 — — -benzol 94.  
 — — -naphthalin 394.  
 — — -verbunden aromatische 48, 58, 63, 92, 100; gemischte, fett-aromatische 94.  
 Diazo-benzoesäure 205.  
 — -benzol 87, 116, 134.  
 — -benzol-aethylamin 14.  
 — — -amidotoluol 92, 94.  
 — — -anilid 94.  
 — — -bromid 88.  
 Diazo-benzol-chlorid 52, 88, 105, 111, 192.  
 — — -imid 88, 96, 117, 505.  
 — — -kalium 84, 87, 109.  
 — — -methyläther 87.  
 — — -nitrat 88, 101.  
 — — -perbromid 54, 84, 88, 111.  
 — — piperidin 94.  
 — — -säuren 54, 84, 85.  
 — — -salze 100, 109.  
 — — -sulfat 96.  
 — — -sulfazid 111.  
 — — -sulfosäure 88, 124, 143.  
 — — -sulfoxyl 88.  
 — -brombenzol 88.  
 — -chlorbenzol 88.  
 — -essigester 85, 255, 481, 483.  
 — -hydrazobdgn 48, 118.  
 — -imidobenzoësäure 207.  
 — -imidobdgn 91, 96.  
 — -methan 6, 442, 483, 485, 527.  
 — -naphthionsäure 396.  
 — -oxyde 510.  
 — -phenol 140, 142.  
 — -salze 98, 104, 106, 143.  
 — -tetrazol 512, 513.  
 — -thiazol 500, 501.  
 Diazobdgn 35, 42, 48, 58, 63, 101, 127, 129, 133.  
 Diazoline 594.  
 Dibenzaldiphenyltetrazon 174.  
 Dibenzamid 110.  
 Dibenzamidinharnstoff 196.  
 Dibenzenyl-azosulfim 195, 373, 510.  
 — -azoxim 509.  
 — -hydrazidin 197, 509.  
 — -hydrilamin 340.  
 — -isazoxim 197.  
 Dibenzofurfuran 473.  
 Dibenzoldiazo-resorsin 149.  
 Dibenzolsulfonhydroxylamin 122.

- Dibenzolsulfonmethylen-  
 phenylendiamin 497.  
 Dibenzo-para-diazine 587.  
 — — -thiazin 575.  
 — -paroxazine 574.  
 Dibenzo-penten 414.  
 Dibenzo-pyrrol 473.  
 — -thiophen 145.  
 Dibenzorthodiazine 579.  
 Dibenzoyl 371.  
 Dibenzoyl-aceton 377.  
 — -acetylmethan 377.  
 — -aethan 378.  
 — -benzol 347.  
 — -bernsteinsre 379.  
 — -diamidoäthylen 293.  
 — -dibenzyl 378.  
 — -essigsäure 377.  
 — -furazan 508.  
 — -glyoxim 379.  
 — -methan 377.  
 — -phenylaethan 378.  
 — -phenylhydrazin 191.  
 — -propionsäure 379.  
 — -stilben 378.  
 — -styrol 378.  
 — -toluylendiamin 497.  
 Dibenzyl 11, 168, 368,  
 410.  
 Dibenzyl-aethan 378.  
 — -anilin 169.  
 — -benzol 346.  
 — -carbincarbinol 376.  
 — -carbonsäure 375.  
 — -diphenolmethan 376.  
 — -essigsäure 377.  
 — -glycolsäure 379.  
 — -guanidin 169.  
 — -hydrazin 169, 174.  
 — -hydroxamsäure 198.  
 — -hydroxylamin 170.  
 Dibenzylidenaceton 380.  
 Dibenzyl-keton 376.  
 — -malonsäure 377.  
 — -methan 376.  
 — -nitrosamin 169.  
 — -oxalat 168.  
 — -pyridin 525.  
 Dibrom-acetessigester  
 237.  
 — -acetophenon 243, 245.  
 — -amidophenol 163.  
 Dibrom-anilin 78.  
 — -anthracen 419.  
 — -anthrachinon 422, 423.  
 — -anthranilsre 52, 204.  
 — -benzole 20.  
 — -benzophenone 342.  
 — -bernsteinsre 7, 447.  
 — -brenztraubensre 501.  
 — -chinon-chlorimid 137,  
 162.  
 — -cyclohexan 291.  
 — -dinitrofluorescein 364.  
 — -diphenylenoxyd 473.  
 — -hydratropasre 250.  
 — -hydrinden 383.  
 — -indigo 472.  
 — -indon 383.  
 — -isoduro 47.  
 — -jodacetophenon 243.  
 — -maleinimid 457.  
 — -mesitylen 47.  
 — -nitro-acetophenon  
 243.  
 — — -phenol 137.  
 — -oxypyridin 527.  
 — -phenol 136.  
 — -prehnit 47.  
 — -propionsäure 7.  
 — -shikimisäure 297.  
 — -stilben 374.  
 — -ticonin 558.  
 — -xanthopurpurin 364.  
 — -xylol 40.  
 — -zimmtsäure 271.  
 Dicarbo-benzodiphenyl-  
 pyrazolon 490.  
 — -phenyl-glycerinsäure  
 239, 250.  
 — — -glyoxylsre 260.  
 Dicarboxylglutaconsäure  
 486.  
 Dichinoly 539.  
 Dichinoyltetroxim 161.  
 Dichlor-acetamid 30.  
 — -acetophenon 243.  
 — -acetyltrichloreroton-  
 säure 29.  
 — -aethylbenzol 242.  
 — -amidophenol 140.  
 — -anilin 78.  
 — -benzol 43, 157.  
 — -campher 325.  
 Dichlor-chinolin 534,  
 540.  
 — -chinondicarbonsäure  
 302.  
 — -diazophenol 141, 510.  
 — -dihydrochinondisul-  
 fosäure 159.  
 — -diketo-hydrinden 385.  
 — — -pentamethylen 9.  
 Dichlor-essigsäure 153.  
 — -hydrinden 383.  
 — -hydrochinon 152.  
 — -hydrochinoncarbon-  
 säure 302.  
 — -hydrochinondisulfo-  
 säure 152.  
 — -indigo 472.  
 — -indon 383.  
 — -isochinolin 238, 549.  
 — -maleinanil 77.  
 — -maleindianil 77.  
 — -maleinimid 454, 456.  
 — -maleinimidanil 77.  
 — -maleinsäure 29, 158.  
 — -malonsäure 30.  
 — -methylchlorvinyl-di-  
 keton 29.  
 — -methylenphthalid 282.  
 — -naphtalin 391.  
 — -naphtochinon 397, 402.  
 — -nitro-aethylbenzoyl-  
 carbonsäure 389.  
 — — -acetophenon 243.  
 Dichlor-oxyindencarbon-  
 säure 383.  
 — -phenol 136.  
 — -piperonal 212.  
 — -piperonalchlorid 212.  
 — -pyridin 526.  
 — -salicylschlorid 217.  
 — -stilben 369, 374.  
 — -styrol 262.  
 — -tetraoxybenzol 154.  
 — -thiophen 451.  
 — -toluol 46.  
 — -trimethylen 6.  
 — -zimmtsäure 271.  
 Dichroïne 129.  
 Dicotyledonen 554.  
 Dicumarketon 380.  
 Dicyan-aminobenzoyl 204.  
 — -benzol 236, 237.

- Dicyan-diamid 115.  
 — -dibenzyl 247.  
 — -naphtalin 406.  
 — -phenylhydrazin 116, 506, 512.  
 — -stilben 375.  
 Difluorbenzol 42.  
 Diformazyl 117.  
 Difuryltriazol 507.  
 Digallussäure 224.  
 Digitaligenin 428.  
 Digitalin 428.  
 Digitalinum verum 428.  
 Digitalisarten 428.  
 Digitalose 428.  
 Digitogenin 428.  
 Digitonin 428.  
 Diglycol-amidsäureanhydrid 573.  
 — -anilsäure 70.  
 — -phenylamidsäure 69.  
 — -säureanhydrid 571.  
 — -säureimid 573.  
 Dihydrazinobiphenyldisulfosäure 335.  
 Dihydro-acridin 553.  
 — -anthracen 417, 421.  
 — -apiol 154.  
 — -benzaldehyd 297.  
 — -benzoësäure 297.  
 — -benzol 2, 290, 293.  
 — -benzoltetrabromid 290.  
 — -benzyldimethylamin 561.  
 — -campholen 319.  
 — -campholenolacton 325.  
 — -carboxylsäure 159.  
 — -carveol 314.  
 — -carvon 316.  
 — -carvylamin 315.  
 — -chinazolin 171, 587.  
 — -chinolin 537, 542.  
 — -chinoxalin 587.  
 — -chlortoluol 46.  
 — -collidindicarbonsre 521.  
 — -emmaron 461.  
 — -cymol 291.  
 — -diäthylbenzol 291.  
 — -diphenyl 331.  
 Dihydro-diphenyltetrazin 597.  
 — -eucarveol 314.  
 — -eucarvon 317.  
 — -eucarvylamin 315.  
 — -fenchon 321.  
 — -furfuran 448.  
 — -iso-chinolin 549.  
 — — -cumarincarbonsre 239, 259, 389.  
 — — -indol 226, 578.  
 — -ketoindol 466.  
 — -methyl-isopropylbenzol 291.  
 — — -ketol 467.  
 — — -phtalazin 578.  
 — -naphtalin 239, 407.  
 — -naphtinolin 551.  
 — -naphtoësäure 408.  
 — -naphtol 408.  
 — -phtalsäure 300.  
 — -pyrazin 58, 373, 587.  
 — -pyrazole 482.  
 — -pyridin 531.  
 — -resorcin 30, 149, 293, 301.  
 — -shikimisäure 297.  
 — -terephthalsäure 301.  
 — -thiazole 502.  
 — -toluol 291.  
 Dihydroxybenzylpyridin 286.  
 Dihydroxylol 291, 430.  
 Diimido-naphtol 404.  
 — -tetrahydrotriazol 508.  
 Diindogen 466.  
 Diindoxyl 473.  
 Diisonitroso-anetholhyperoxyd 244.  
 — -aceton-dicarbonsre-esterhyperoxyd 594.  
 — — -phenylhydrazon 504.  
 Diisopropyl-keton 154.  
 — -succinylbernsteinsäure 302.  
 Dijod-cyclohexan 291.  
 — -dithymol 132.  
 — -phenol 135.  
 — -phenolsulfosre 144.  
 — -styrol 262.  
 Dijodzinnitsre 271.  
 Dikalium-anilin 65.  
 Diketo-dihydro-benzol 295.  
 — — -indol 467.  
 — -dioxytetrahydropyrimidin 580.  
 — -hexa-hydotetrazin 598.  
 — — -methylen 149, 157, 293.  
 — — -methylenetetra-carbonsäure 240, 303.  
 — -hydrindencarbonsre 385.  
 — -hydrindenderivate 233, 384.  
 — -jnlolidin 545.  
 — -methyllilolidin 544.  
 — -methylpentachlor-R-hexen 150.  
 Diketone 108, 110, 227, 444, 521, 522.  
 Diketo-phtalazine 579.  
 — -piperazin 585.  
 — -pyrazolidin 477, 488.  
 — -pyrrolidin 459.  
 — -tetrahydro-clinazolin 205, 583.  
 — — -furfuran 449.  
 — — -naphtalin 410.  
 — — -naphtylenoxyd 401, 419, 441.  
 — — -thiazol 502.  
 Diketotriazolidin 508.  
 Dillöl 308, 317.  
 Dimesitylmetan 339.  
 Dimethoxy-anthranilcarbonsäure 231.  
 — -benzoylpyridincarbonsäure 569.  
 — -chinon 154, 209.  
 — -isochinolin 569.  
 — -phtalaldehydsre 231.  
 — -phtalid 229.  
 — -phtalsäure 235.  
 Dimethyl-acridon 553.  
 — -äthylbenzol 40.  
 — -amarsäure 380.  
 Dimethyl-amido-diphenylmethan 340.  
 — — -azobenzol 125.



- Dimethyl-amido-benzaldehyd 170, 340.  
 — — -benzoësäure 296.  
 — — -benzhydrol 340.  
 — — -nitrobenzhydrol 340.  
 — — -phenol 140, 141.  
 — — -phenyl-glyoxylsäure 254.  
 — — — -trichloräthylalkohol 177, 246.  
 Dimethyl-anilin 63, 64, 118, 163, 164.  
 — -anisidin 140.  
 — -anthracen 417, 419.  
 — -anthracenhydrür 421.  
 — -anthrarufin 425.  
 — -apion 154.  
 — -aziaethan 443.  
 — -benzamidchlorid 194.  
 — -benzoësäure 185.  
 — -benzylalkohol 167.  
 — -biphenyldicarbonsäure 337.  
 — -chinazolin 581.  
 — -chinit 292.  
 — -chinogen 157.  
 — -chinolin 68, 180, 539.  
 — -cumalin 527.  
 — -cumin 278.  
 — -cumaron 461.  
 — -cyclo-hexan 293.  
 — — -hexandion 293.  
 — — -pentanondicarbonsäure 10.  
 — -dihydroxyheptamethylen 11.  
 — -diketohexamethylen 293.  
 — -diphenyl 331.  
 — -diphenyltetrazon 117.  
 — -furan 508.  
 — -furfuran 445, 448.  
 — — -carbonsäure 448.  
 — -homophthalimid 548.  
 — -hydro-phthalid 227.  
 — — -thymochinon 151.  
 — -indigo 472.  
 — -indazol 189.  
 — -indolcarbonsäure 465.  
 — -isindazol 489.  
 — -kaffeesäure 279.  
 Dimethyl-ketohexamethylen 293.  
 — -keto-R-hexen 294.  
 — -malonsäure 328.  
 — -naphtalin 391.  
 — -naphtol 397, 430.  
 — -naphtophenoxazin-chlorid 575.  
 — -nicotinsäure 529.  
 — -oximidchlorid 493.  
 — -oxybenzoësäure 221.  
 — -oxyphthalsäure 221.  
 — -oxypyridin 527.  
 — -phenylen-diamin 81, 164, 576.  
 — — -grün 164.  
 — -phthalid 229.  
 — -piperidin 532.  
 — -piperidiniumhydroxyd 532.  
 — -pyrazin 584.  
 — -pyrazol 479.  
 — -pyridine 525.  
 — -pyridon 527.  
 — -pyridoncarbonsäure 530.  
 — -pyrogallol 335.  
 — -pyrrol 456.  
 — -pyrrolcarbonsäure 458.  
 — -pyrrolidin 459.  
 — -pyrondicarbonsäure 515.  
 — -selenophen 453.  
 — -terephthalsäure 237.  
 — -thiophen 451.  
 — -umbelliferon 279.  
 Dinaphto-acridon 553.  
 — -carbazol 474.  
 Dinaphtole 397, 406.  
 Dinaphto-parathiazin 575.  
 — -paroxazine 574.  
 — -xanthen 406, 576.  
 Dinaphtyl-aether 397.  
 — -amin 393.  
 Dinaphtyle 406.  
 Dinaphtylen-methan 414.  
 — -thiophen 473.  
 Dinaphtylsulfide 400.  
 Dinicotinsäure 530.  
 Dinitro-amidobenzoësäure 205.  
 — -anilin 79.  
 — -anthracen 419.  
 — -anthrachinon 422.  
 Dinitro-benzidin 333.  
 — -benzoësäure 202.  
 — -benzol 50, 51.  
 — -benzylessigsäure 377.  
 — -capronsäure 327.  
 — -chlorbenzol 52.  
 — -diäthylhydrochinon 152.  
 — -diazamidobenzol 94.  
 — -dibenzyl 368.  
 — -dibenzylessigsäure 551.  
 — -dibrompyrrol 457.  
 — -dioxychinolin 568.  
 — -diphensäure 337.  
 — -diphenyl 332, 579.  
 — -diphenyl-amin 79.  
 — — -aminsulfoxyd 576.  
 — — -diacetylen 378, 471.  
 — — -methan 339.  
 — — -phthalid 361.  
 — -ditolyl 579.  
 — -durol 53.  
 — -hydrochinon 152.  
 — -hydrochinondiacetat 152.  
 — -hydrozimmtsäure 202.  
 — -indigo 472.  
 — -isodnrol 53.  
 — -kresol 138.  
 — -mesitylen 53, 150.  
 — -naphtalin 392, 402.  
 — -naphtol 398.  
 — -phenanthrenchinon 337.  
 — -phenol 51, 138, 149.  
 — -phenyl-acetessigester 256.  
 — — -essigsäure 202.  
 — — -glyoxylsäure 489.  
 — — -malonsäure 257.  
 — -pyrrol 457.  
 — -resorcin 149.  
 — -resorcinbenzoin 358.  
 — -salicylschlorid 217.  
 Dinitroso-benzol 54, 161.  
 — -toluol 54.  
 Dinitro-stilben 369.  
 — -thiophen 451.  
 — -tolmidin 150.  
 — -toluol 52.  
 Dinitroxanilid 77.

- Dinitro-xylol 53.  
 — -zimmtsäure 273.  
 Diorsellinsäure 222.  
 Diorsellinsreerythrit 150.  
 Diox-aethylbenzol 226.  
 — -indol 206, 246, 467.  
 Dioxobernstiensre 108.  
 Dioxy-anthracen 420, 421.  
 — -anthrachinon 423.  
 — — -chinolin 546.  
 — -benzaldehyde 146, 211.  
 — -benzoessäuren 146, 220, 425.  
 — -benzole 136, 143, 147, 156, 335, 586, 587.  
 — -benzophenon 157, 344, 354, 358, 359, 362.  
 — -benzoylbenzoësre 364.  
 — -benzyl-alkohol 209.  
 — — -amin 209.  
 — -chinolin 541.  
 — -chinon 154, 158, 159.  
 — — -carbonsre 159, 302.  
 — — -dihydrodicarbon-säure 302.  
 — — -terephthalsre 159.  
 — -chinoylbenzol 159.  
 — -cumarin 280, 428.  
 — -dichinoyl 159, 160.  
 — -dihydroshikimisäure 298.  
 — -diketotetrahydro-naphtalin 389.  
 — -dimethytriphenylmethan 357, 358.  
 — -dinaphtylsulfid 401.  
 — -diphenyl-amin 163.  
 — — -methan 339.  
 — — -phthalid 362.  
 — — -phthalidanhydrid 362.  
 — — -sulfon 125.  
 — — -tetrazolinmbetaïn 512, 513.  
 Dioxy-dnrylsäure 222.  
 — -hexahydro-isophtal-säure 301.  
 — — -terephthalsre 301.  
 Dioxy-hydrinden 383.  
 — -hydro-benzoïn 371.  
 Dioxy-hydro-fluorancar-bonsré 361.  
 — -mesitylen 150.  
 — -methyl-anthrachinon 425.  
 — — -zimmtsäure 279.  
 — -naphtalin 400.  
 — -naphtochinon 402.  
 — -nicotinsäure 531.  
 — -phenanthren 412.  
 — -phenyl-acrylsre 278.  
 — — -anthranol 362, 420.  
 — — -essigdicarbonsre 27, 223, 240, 303.  
 — — -essigsäure 223.  
 — — -fettsäuren 222.  
 — — -oxanthranol 362.  
 — — -propionsäure 223.  
 — -phtalaldehydsre 231.  
 — -picolinsäure 531.  
 — -pyridin 527.  
 — -stiben 369.  
 — -terpineol 313.  
 — -terephthalsäure 237.  
 — -tetranitroanthrachinon 429.  
 — -tetrazotsre 196, 512.  
 — -toluchinoxalin 586.  
 — -toluol 149.  
 — -toluylsäuren 222.  
 — -triphenyl-carbinol 357.  
 — — -methan 357.  
 — — — -carbonsre 360.  
 — -thymochinon 161.  
 — -weinsäure 27, 147.  
 — -xylol 147.  
 — -zimmtsre 278, 279.  
 Dipenten 308, 312, 314.  
 Dipentennitrosochlorid 318.  
 Diphenacyl 378, 445.  
 — -acetessigsre 380.  
 — -malonsäure 380.  
 Diphenaminsre 551.  
 Diphenimid 337, 412, 434.  
 Diphenin 103.  
 Diphenol 130.  
 Diphenolaethan 366.  
 Diphenoxylessigsre 135.  
 Diphenstre 207, 336, 411, 415.  
 Diphenstre-anhydrid 337, 434.  
 — -chlorid 337, 412.  
 Diphenyl 11, 31, 54, 87, 120, 127, 184, 331.  
 Diphenyl-acetaldehyd 367, 370.  
 — -acetamidin 68.  
 — -acetylen 369.  
 — -aethan 366, 368, 417.  
 — -aethenylamidin 69.  
 — -aethylen 366, 368.  
 — -aethylen-diamin 371.  
 — — -glycolmononitrit 366.  
 — -allophansäure 71.  
 — -amidiuthiomethyl 73.  
 — -amidooxazolin 499.  
 — -amin 65, 73, 162, 356, 473.  
 — -aminomethan 340.  
 — -arsenchlorür 119.  
 — -azophenylene 65, 162.  
 — -benzamid 190.  
 — -benzole 31, 337.  
 — -bernsteinsre 246, 375.  
 — -binret 71.  
 — -borchlorid 119.  
 — -brommethan 340.  
 — -butan 378.  
 — -butylen 378.  
 — -butyrolacton 377.  
 — -carbaid 114.  
 — -carbinol 340.  
 — -carbonsre 336, 415.  
 — -chlor-aethan 366.  
 — — -aethylen 366.  
 — — -methan 340.  
 — -crotoacton 375.  
 — -cyanamid 75.  
 — -diacetylen 378.  
 — -diacipiperazin 69, 585.  
 — -diaethylen 378.  
 — -dichlor-aethan 366.  
 — — -aethylen 366.  
 — — -methan 342.  
 — -dihydrotetrazin 197, 597.  
 — -diisoindol 584.  
 — -dimethylaethan 368.  
 — -dinitromethan 342.  
 — -disulfid 145.

- Diphenylen-diamin 333.  
 — -diketon 417, 421.  
 — -dimethylen 417.  
 — -diphenyl-aethan 368, 414.  
 — — -aethylen 414.  
 — — -bernsteinsre 415.  
 — -disulfide 511.  
 — -essigsäure 415.  
 — -glycolsäure 416.  
 — -imid 473.  
 — -keton 336, 343, 412, 415.  
 — -ketoncarbonsre 337, 412, 416.  
 — -methan 414.  
 — -oxyd 130, 332, 473.  
 — -phenylmethan 319, 360, 414.  
 — -sulfid 145, 332, 473.  
 — -sulfon 473.  
 Diphenyl-essigsre 367.  
 — -formamidin 69.  
 — -furan 372, 508.  
 — -furfuran 378, 445.  
 — — -dicarbonre 379.  
 — -glycineanhydrid 69.  
 — -glycolsäure 367.  
 — -glyoxal 371.  
 — -glyoxaliumercaptan 494.  
 — -glyoxylsrehydrazon 253.  
 — -guanidin 73, 74.  
 — -harnstoff 71, 73, 198.  
 — -harnstoffchlorid 71.  
 — -hydantoïn 71.  
 — -hydrazibenzylen 103.  
 — -hydrazimethylen 441.  
 — -hydrazin 102, 105, 106.  
 Diphenylin 104, 333.  
 Diphenyl-indol 371.  
 — -isazoxim 509.  
 — -isodihydrotetrazin 112, 498.  
 — -jodoniumhydroxyd 44.  
 — -ketipinsäure 379.  
 — -keton 341.  
 — -ketotetrahydrotriazin 113, 596.  
 Diphenyl-kresol 327.  
 — -laevulinsäure 379.  
 — -maleïnsäure 11, 247, 341, 375.  
 — -methan 333.  
 — — -carbonsren 345.  
 — -methylbenzaldehyd 359.  
 — -methylenanilin 342.  
 — -methyl-kyanidin 196, 595.  
 — — -methan 366.  
 — — -pyrazolin 268.  
 — -naphthalinazammoniumhydroxyd 505.  
 — -nitrosamin 105.  
 — -oxaethylamin 371, 499, 502.  
 — -oxalyldiessigsre 379.  
 — -oxy-biazol 373, 509.  
 — — -crotonsäure 377.  
 — -oxyd 134.  
 — -oxykyanidin 196, 595.  
 — -oxytriazin 595.  
 — -parabausre 77.  
 — -phenylendiamin 162.  
 — -phosphin 119.  
 — -phosphinchlorid 118.  
 — -phosphinsäure 119.  
 — -phosphorigsrechlorid 134.  
 — -phosphorsäuretetra-chlorid 134.  
 — -piperazin 64, 585.  
 — -phtalid 346, 359, 360.  
 — -propan 376.  
 — -propionsre 368, 375, 384.  
 — -pyrazin 584.  
 — -pyrazol 480.  
 — -pyrazolon 255.  
 — -pyrrol 378.  
 — -pyrrolcarbonsre 458.  
 — -selenid 127, 146.  
 — -sulfid 126, 127.  
 — -sulfo-carbazid 115.  
 — — -carbazon 99, 115.  
 — — -carbodiazon 99, 115.  
 — — harnstoff 71, 72, 73, 74, 76, 192.  
 — -sulfon 126, 145.  
 Diphenyl-sulfoxyd 126.  
 — -tetra-hydropyrazin 584.  
 — — -keton 379.  
 — -tetrazin 197, 597.  
 — -tetrazolinmhydroxyd 117, 513.  
 — -thio-harnstoff 75.  
 — — -kohlensreester 135.  
 — -thiophen 378, 451.  
 — -tolyl-carbinol 349.  
 — — -methan 347.  
 — -triazol 197, 507.  
 — -trichloroethan 366.  
 — -triketon 377.  
 — -urazin 114, 598.  
 — -verbdgn 331, Bildung aus Diazokörpern 91.  
 — -vinylnitrit 366.  
 — -xylylmethan 347.  
 Diphtalid 375.  
 — -äther 230.  
 Diphtalsre 337, 345.  
 Diphtalyl 234, 375.  
 Dipicolinsre 530.  
 Dipiperidylisatin 468.  
 Dipropyl-benzol 41.  
 — -succinylobernsteinsäure 302.  
 Diprotocatechusre 220.  
*Dipterix odorata* 277.  
 Dipyridyle 525.  
 Dipyrrylketon 457.  
 Diresorcin 149.  
 Disazofarbstoffe 101.  
 Disdiazamidoverbdgn. 92, 98.  
 Disdiazobenzol-amid 94.  
 — -anilid 94.  
 — -methylamin 94.  
 Disulfanilsäure 123.  
 Disulfobenzoësäure 208, 221.  
 Disulfoxyde 125, 126.  
 Ditetraethylenketon 7.  
 Dithiënyl 451.  
 Dithiënyl-keton 452.  
 — -methan 451.  
 Dithio-benzoësäure 189.  
 — -biazolin 511.  
 — -toluidin 146.



Ditolyl 331, 410.  
 Ditolyl-amine 65.  
 — -harnstoff 76,  
 — -harnstoffchlorid 71.  
 — -keton 342, 418.  
 — -methan 339.  
 — -oxybiazol 510  
 — -phthalid 361.  
*Divi-divi* 223.  
 Divinylbenzol 263.  
 Dizinmtsäure 272, 552.  
 Dodekahydronaphtalin  
 410.  
*Drachenblut* 153, 183.  
*Dryobalanops Cam-*  
*phora* 321.  
*Duboisia myoporoides*  
 559.  
 Durochinon 157, 158.  
 Durol 33, 39.  
 Durolsäure 186.  
 Durylsäurechinon 222.  
 Dypnon 178, 377.

**E.**

Eegonin 562, 563.  
 Echtgelb 101, 121.  
 Eichen-gerbsäure 226.  
 — -phlobaphen 226.  
 — -roth 226.  
 Eikonogen 400.  
 Eiweiss 248.  
 — -körper 183.  
 Elektrolyse 103, 240.  
 Elemöl 310.  
 Ellagsäure 223, 226.  
 Emodin 425, 429.  
 Emulsin 427.  
 Enzianwurzel 517.  
 Eosin 364.  
 Epichlorhydrin 477.  
 Erbsen 557.  
 Erdöl 296.  
 Erythrin 150, 222.  
 — -säure 222.  
 Erythrit 448.  
 Erythrosin 364.  
 Erythrooxyanthrachinon  
 423.  
*Erythroxyloncoca* 562.  
 Essigsäurebenzoësreanhy-  
 drid 189.

Estragol 264.  
 Estragouöl 211, 264.  
*Eucalyptus*arten 40,  
 147, 310.  
 Eucaryon 318.  
 Euchronsäure 241.  
*Eugenia*arten 264.  
 Eugenol 212, 220, 242,  
 264, 267.  
 — -methylläther 254, 265.  
 Eugensäure 264.  
*Euphorbiaceen* 330.  
 Eupitton 359.  
 Eurhodine 83, 101, 589.  
 Eurhodoie 590.  
 Euthiochronsäure 159.  
 Euxanthinsäure 517.  
 Everninsäure 222.  
 Eversäure 222.  
 Exalgin 68.

**F.**

*Faham*blätter 276.  
*Faulbaumrinde* 429.  
 Fenchelöl 211, 264, 322.  
 Fenchon 321.  
 Fencholenamin 323.  
 — -säure 329.  
 Fenchon 323.  
 Fenchyl-alkohol 323.  
 — -amin 322.  
 — -chlorid 322.  
 Ferulasäure 223, 279.  
 Fichtelit 412.  
 Fichten-harz 41.  
 — -holztheer 445.  
 — -nadelöl 308, 310.  
 — -späureaction 319, 329,  
 454, 464.  
 Fisetholz 321, 329, 516.  
 Fisetin 516.  
 Fittig'sche Reaction  
 33, 36.  
 Flavanilin 539.  
 Flavcanwasserstoff 116.  
 Flavenol 530, 539.  
 Flavon 516.  
 Flavophenin 334.  
 Flavopurpurin 425.  
*Flechten* 149, 150, 222.  
 Flechtensäure 150.

Fleckschierling 555.  
 Fluoran 360, 363, 517.  
 Fluoranthen 31, 416.  
 Fluor-benzoësäure 201.  
 — -benzol 42.  
 Fluoren 31, 331, 332,  
 339, 385, 414.  
 Fluorenon 332, 343, 344,  
 415.  
 Fluoren-phenylenglycol-  
 säure 412.  
 — -säure 416.  
 Fluoresceïn 148, 119, 364.  
 Fluoresceïn 360, 363.  
 Fluorime 365, 517.  
 Fluorindin 162, 593.  
 Fluornaphtalin 391.  
 Fluorene 365, 517.  
 Fluortoluol 46.  
 Form-aldehyd 64.  
 — -amid 507.  
 — -amidin 116.  
 — -anilid 67, 192, 503.  
 — -azidin 116.  
 Formazyl-azobenzol 117.  
 — -benzol 197.  
 — -carbonsäure 117, 588.  
 — -methyylketon 116, 117.  
 — -verbdgn 92, 99, 112,  
 116, 513.  
 — -wasserstoff 117.  
 Formhydrazid 506.  
 Formyl-aceton 25.  
 — -acetophenon 244.  
 — -anthranilsäure 203.  
 — -diphenylamin 552.  
 — -essigester 25, 239.  
 — -menthylamin 315.  
 — -phenylhydrazid 112,  
 510.  
 Frangulin 425, 429.  
 Fraxetin 280, 422.  
 Fraxin 428.  
*Fraxinus excelsior* 428.  
 Fuchsia 592.  
 Fuchsin 59, 352.  
 — -schmelze 61.  
 Fuensol 447.  
 Fumar-anilsäure 77.  
 — -säure 6, 447.  
 — -säuredianilid 77.  
 — -srediazoessigester 7.

Fumarsäurephenylester  
135, 270, 369.

Furan 445.

Furazancarbonsre 509.

Furazane 508.

Furfur-aceton 446.

— -acrolein 446.

— -acrylsäure 446.

— -aldoxim 446.

— -alkohol 445.

Furfurallacvulinsre 447.

Furfur-amid 447.

— -amidin 196.

Furfuran 445.

Furfurancarbonsren 447,  
448.

Furfurangelicasre 447.

Furfurin 447, 494.

Furfurol 446.

Furfuronitril 447.

Furfurpropionsäure 446.

Furfurostilben 445.

Furfurvaleriansre 447.

Furfurylamin 446.

Furil 446.

Furilsäure 446.

Furodiazole 508, 509, 510.

Furoin 445.

Furol 58, 446.

Furomonazole 490, 498.

Furon-aldehyd 447.

— -säure 447.

## G.

*Galbanum* 148, 149, 279.

Gall-acetol 539.

— -acetophenon 213.

— -äpfel 224.

Gallanol 224.

Gallein 365.

Gallipotharz 330.

Gallo-bromol 224.

— -carbonsäure 238.

— -cyanin 374.

— -flavin 223.

Gallus-gerbsäure 224.

— -säure 28, 152, 223,  
226, 570, 575.

Gallylgallussäure 225.

Garancine 423.

*Gaultheria procum-  
bens* 215.

Geigenharz 320, 330.

*Gelsemium semperri-  
rens* 428.

*Gentiana lutea* 517.

Gentisein 517.

Gentisin 222, 517.

Gentisinaldehyd 212.

Gentisinsäure 222.

Geranial 25, 307.

Geraniol 40, 307.

Geraniumsäure 297, 307.

Gerbsäure 220, 224.

Gleichwerthigkeit der  
sechs Wasserstoffato-  
me des Benzols 15.

Glicomethyleumarketon  
268.

Glucose 108, 151.

— -cumaraldehyd 427.

— -pentabenzoat 188.

Glucoside s. Glycoside.

Glucovanillin 212, 427.

Glutaconimid 519, 527.

Glutaconsäure 6.

Glutarimid 532.

Glutarsäure 10, 30.

Glutazin 528.

Glycerin 524, 556.

Glycerintribenzoat 188.

Glycidverb. d. g. 441.

Glyco-coll 123, 191.

— -cumaraldehyd 266,  
267.

Glycoldibenzoat 188.

Glycolid 571.

Glycolylphenylharnstoff  
71.

Glycoside 153, 173, 224,  
426.

Glycosin 193.

Glycosyryngaaldehyd  
213.

Glyoxal 492, 535.

Glyoxalaethylin 493.

Glyoxalidin 494.

Glyoxalin 82, 371, 493.

Glyoxalin-dicarbonsre  
494, 496.

— -mercaptan 492.

Glyoxalosotetrazon 110.

Glyoxim 508.

Glyoximhyperoxyde 508.

Goapulver 425.

Graphit 26.

Grünat soluble 138.

Grünöl 32.

Guajacol 147, 148.

Guajakharz 148.

Guanamine 595.

Guanidinderivate 74,  
cyclische 82, 497, 580.

Gummi-gut 153, 330.

— -lack 330.

Guttapercha 330.

## H.

Haematein 431.

— -ammoniak 431.

Haematoxylin 152, 430

*Haematoxylon campe-  
chianum* 430.

Halborthooxalsredianili-  
domethylester 76.

Halogen-aniline 77.

— -benzoësäuren 200.

— -benzole 41, 95, 118.

— -chinone 158.

— -hydroziumsre 249.

— -nitrophenole 139.

— -phenole 135.  
— -thiophenketone 180.  
452.

— -toluole 46.

*Hanf* 557.

Harn-indican 465.

— säure 580.

Harnstoffe, phenylirte 71,  
cyclische 82, 443

Harnstoffchloride 70.

Hartharze 329.

Harze 329.

Harz-firnisse 329.

— -öl 288, 289.

— -säuren 330.

— -seifen 330.

*Hedeoma pulegoidea*  
317.

*Heidelbeerkraut* 297.

Helianthin 81, 125.

Helicin 210, 267, 268, 427

Heliotropin 211, 212.

Hemellithsäure 186, 239.

Hemimellibenzylalkohol  
166, 167.

- Hemimellibenzylamin 169.
- Hemimellithol 33, 39.
- Hemipinsäure 221, 231, 235, 570.
- Hepta-carbocyclische Verbindungen 10.
- [— -chlor-cyclohexan-dion] 294.
- — -ketotetrahydro-benzol 295.
- — -resorcin 29, 149, 294.
- -methylen 10.
- -naphten 289.
- Herapathit 564.
- Hesperetin 429.
- Hesperetol 264.
- Hesperidin 152, 279, 308, 429.
- Hesperitinsäure 212, 279.
- Heterocyclische Verbindungen 431.
- Heteroringbildung 81, 107, 110, 112, 113, 114, 115, 116, 117, 123, 124, 141, 145, 148, 170, 171, 177, 180, 195, 196, 197, 199, 204, 206, 207, 208, 209, 217, 219, 227, 273, 277.
- Hexa-aethylbenzol 46.
- -brombenzol 25.
- -bromtriketo-R-hexylen 294.
- -carbocyclische Verbindungen 11.
- -carbonsren, arom. 240.
- -chlor-benzol 158.
- — -cyclohexantrion 294.
- — -dihydrobenzol 295.
- — -diketo-R-hexen: o- 28, 147, 295; m- 222; p- 29, 158.
- — -keto-R-penten 9, 28.
- — -oxycyclopenten-carbonsren 10, 28, 383.
- — -triketo-R-hexylen 30, 153, 294.
- Hexa-hydro-anthranilsre 297.
- — -benzodipyraxolon 302, 490.
- — -benzoësre 185, 296.
- — -benzol 31, 287, 288, 289.
- — -carbazol 474.
- — -chinolin 544.
- — -cumol 289.
- — -cymol 289, 310.
- — -dimethyl-amido-beuzoësäure 297.
- — — -naphtalin 430.
- — — -phenol 291.
- — -hexaoxybenzol 292.
- — -isophtalsäure 299.
- — -mellithsäure 304.
- — -mesitylen 289.
- — -naphtalin 410.
- — -naphtinolin 551.
- — -oxybenzoësre 297.
- — -pentaoxybenzoësäure 298.
- — -phenol 291.
- — -phtalsren 233, 299.
- — -pseudocumol 289.
- — -pyrazin 584.
- — -pyridin 531.
- — -salicylsre 297.
- — -terephthalsäure 237.
- — -tetraoxybenzoësre 156, 297.
- — -toluylsäure 296.
- — -trioxybenzoësäure 297.
- — -xylol 289.
- Hexa-ketohexamethylen 160, 294.
- -methoxy-anrin 359.
- — -benzil 373.
- — -benzilsäure 368.
- — -rosanilin 359.
- Hexamethylbenzol 3, 25, 40, 41.
- Hexamethylen 289.
- -carbonsren 296, 299, 303.
- -malonsäure 299.
- Hexa-methyl-lenkanilin 64, 177; vgl. 355.
- Hexa-methyl-pararosani-lin 355.
- — -phloroglucin 154.
- — -rosanilin 344.
- — -triamidotriphenyl-carbinol 355.
- — -trioxohexamethylen 154.
- -nitrodiphenylamin 79.
- -oxy-anthraquinon 425.
- — -benzol 8, 25, 155, 160.
- — -diphenyl 154, 335.
- -phenyl-melamin 76.
- — -pararosanilin 356.
- Hexyl-jodid 25.
- -phenylketon 179.
- Hipparaffin 140.
- Hippuramid 547.
- Hippurazid 192.
- Hippuroflavin 191.
- Hippur-säure 191.
- -säurealdehyd 191.
- Hippuryl-hydrazin 191.
- -phenylbuzylen 118.
- Hofmann's Violett 356.
- Holz-essig 355.
- -kohle 26.
- -oel 447.
- Homatropin 560.
- Homo-apocinchen 566.
- -brenzcatechin 148.
- -camphersäure 328.
- -dimethylgallusäther-säure 224.
- -ferulasäure 266, 279.
- -florindin 593.
- -isophtalsäure 238.
- -kaffeesäure 279.
- -oxybenzaldehyd 211.
- -phtalouitril 238.
- -phtalsäure 232, 238.
- -piperidinsäure 532.
- -piperonylsre 221, 222.
- -protocatechusre 222.
- -salicylaldehyd 211.
- -saligenin 209.
- -terephthalsäure 238.
- -vanillinsäure 222.
- Honigstein 240.
- steinsäure 240.
- Hydantoïn 495.



- Hydranthranol 419, 421.  
 Hydrastin 570.  
 Hydrastinin 570.  
 Hydrastinsäure 570.  
 Hydrastsäure 570.  
 Hydratropasre 187, 247, 274.  
 Hydratropasrenitril 194.  
 Hydrazidine 116, 506, 512.  
 Hydraziessigsäure 441.  
 Hydrazimethylen 441.  
 Hydrazine 48, 56, 96, 102.  
 Hydrazin-acetophenon 488.  
 — -anisol 143.  
 — -benzoësäure 207, 490.  
 — — -lactazam 207.  
 Hydrazinobiphenyl 338.  
 Hydrazin-phenole 143.  
 — -phenylglyoxylsäure 488.  
 — -zimmtsäure 273, 488.  
 Hydrazipropionsäure 441.  
 Hydrazo-benzoësre 207.  
 — -benzol 49, 50, 98, 102, 103, 174, 332.  
 — -benzoldisulfosre 125.  
 — -dicarbonamid 508.  
 Hydrazone 91, 109.  
 Hydrazonaphthalin 395.  
 Hydrazotoluol 103, 333.  
 Hydrazoxime 109, 110, 509.  
 Hydrazoxylol 103.  
 Hydrazovbdgn 56, 102.  
 Hydrazulmin 443.  
 Hydrinden 383.  
 — -aethylketon 383.  
 — -dicarbonsäure 383.  
 — -glycol 383.  
 — -methylketon 383.  
 — -phenylketon 383.  
 Hydrindinsäure 246.  
 Hydrindon 239, 384.  
 Hydro-antipyrin 487.  
 — -aromatische Substanzen 286.  
 — -benzoësäure 172, 173, 297.  
 — -benzol-derivate 286.  
 — — -tricarbonsre 303.  
 Hydro-camphen 290.  
 Hydro-campheryl-essigsäure 329.  
 — — -malonsäure 329.  
 — -carbostyryl 206, 533, 543.  
 — -chinon 80, 127, 128, 146, 154, 156, 157, 159, 237, 426.  
 — -chinon - bischlorphosphin 151.  
 — — -carbonsäure 222.  
 — — -tetracarbonsäure 240, 490.  
 — -chloranilsäure 154.  
 — -cinnamid 267.  
 — -cinnamenylacrylsre 274.  
 — -coerulignon 335.  
 — -cornicularsäure 378, 379.  
 — -cotoïn 345.  
 — -cotarnin 570.  
 — -cumarin 220.  
 — -cumarilsäure 248, 461.  
 — -cumaron 209, 461.  
 — -cumarsäure 219, 249.  
 — -cumochinon 151.  
 — -cyanpararosanilin 368.  
 — -cyanrosanilin 368.  
 — -euthiochronsäure 155.  
 — -ferulasäure 223.  
 — -fluorancarbonsre 360.  
 — -fluoransäure 414.  
 — -furonsäure 447.  
 — -glyoxalin 494.  
 — -hydrastinin 571.  
 — -isocarbostryl 550.  
 — -isoferulasäure 223.  
 — -juglon 409.  
 — -kaffeesäure 223.  
 — -mellithsäure 240.  
 — -mellophausäure 239.  
 — -muconsäure 300.  
 — -naphtochinon 400.  
 Hydroxycamphocarbon-säure 328.  
 Hydroxylamin 71, 74, 87, 96, 139.  
 — -verbdgn arom. 47, 48.  
 Hydro-phloron 151.  
 — -phtalid 227.  
 Hydro-phitalsäure 232.  
 — -piperinsäure 223, 279.  
 — -terpene 310.  
 — -tetrazone 117.  
 — -thymochinon 151.  
 — -toluchinon 151.  
 — -umbellsäure 223.  
 — -vanilloïn 212.  
 — -xylochinone 151.  
 — -zimmit-aldehyd 166, 167.  
 — — -carbonsäure 239.  
 — — -säure 181, 187.  
 — — -säurenitril 194.  
 Hygrin 562.  
 Hygrinsäure 459, 562.  
 Hyoscin 560.  
 Hyoscyamin 247, 559, 560.  
*Hyoscyamus niger* 559.  
 Hypnon 178.
- I.
- Idryl 416.  
*Illicium anisatum* 264.  
*religiosum* 220, 265.  
 Imesatine 468.  
 Imid-azole 82, 492, 495.  
 — -azolylmercaptan 494.  
 Imido-äther, arom. 193, cycl. 195, 498.  
 — -benzophenon 340.  
 — -benzoylcyanmethyl 256.  
 — -cumazon 573.  
 — -cumothiazone 575.  
 — -diketotetrahydroglyoxaline 495.  
 — -diphenyloxyd 141.  
 — -glutarimid 528.  
 — -keto-naphthaline 404.  
 — — -tetrahydrothiazol-essigsäure 502.  
 — -oxy-biazolin 510.  
 — — -naphthalin 398, 404.  
 — — — -sulfosre 400.  
 Imido-phenolcarbaminsrethiomethylester 73.  
 — -phenyluracil 256.  
 — -tetrahydro-selenazol 503.  
 — -thioäther, cycl. 195, 498.

- Imidothiobiazolin 511.  
 Indamine 82, 163.  
 Indazin 593.  
 Indazol 273, 488.  
 — -carbonsäure 489.  
 — -essigsäure 489.  
 Indazon 490.  
 Inden 381, 413.  
 — -carbonsäure 383.  
 — -nitrosit 381.  
 Indican 469.  
 Indigo 58, 138, 176, 203, 204, 215, 243, 251, 254, 281, 284, 378, 467, 469.  
 — -braun 469.  
 — -carmin 472.  
 — -dicarbonsäuren 472.  
*Indigofera anil* 58, 469.  
*Indigofera tinctoria* 469.  
 Indigo-küpe 472.  
 — -lein 469.  
 — -purpurin 473.  
 — -roth 473, 469.  
 — -salz 472.  
 — -sulfosäuren 466, 471, 472.  
 Indigotin 469.  
 Indigoweiss 472.  
 Indirubin 473.  
 Indischgelb 517.  
 Indo-anilin 162, 163.  
 — -diazol 505.  
 Indogen 466.  
 Indogenide 466.  
 Indogenoxyd 466.  
 Indol 58, 70, 110, 131, 206, 251, 455, 462.  
 — -carbonsäure 110, 465, 471.  
 — -condensation 113.  
 Indophenin 31, 468, -Reaction 449.  
 Indophenol 162, 163, 164, 404, -Farbstoffe 82, 112, 161.  
 Indoxanthinsäure 465.  
 Indoxazengruppe 491.  
 Indoxyl 465, 470.  
 — -säure 204, 281, 465.  
 — -schwefelsäure 465.  
 Induline 101, 162, 590.  
 Ingweröl 319.  
 Inosit 292.  
 Ipomsäure 429.  
 Iretol 154, 428.  
 Iridin 428.  
 Iridinsäure 154, 224, 428.  
 Irigenin 154, 428.  
*Iris florentina* 428.  
 Isantipyrin 486.  
 Isapiol 154, 266.  
 Isatin 158; 254, 467.  
 — -blau 468.  
 — -chlorid 469, 470.  
 — -säure 254.  
*Isatis tinctoria* 469.  
 Isatogensre 441, 468, 470.  
 Isatosäure 204, 468.  
 Isatoxim 206, 468.  
 Isatropasäure 264.  
 Isindazole 488.  
 Iso-allylbenzol 263.  
 — -aminocampher 326.  
 — -amyl-alkohol 62.  
 — — -phenylketon 179.  
 — -anthraflavinsre 424.  
 — -benzaldoxim 175.  
 — -benzal-phtalid 374.  
 — — -phtalinidin 549.  
 — -benzil 374.  
 — -benzo-furfuran 460.  
 — — -pyridin 547.  
 — — -pyrrol 460.  
 — — -thiophen 460.  
 — -benzyldiphenyl 346.  
 — -bidesyl 378.  
 — -borneol 319, 321.  
 — -bittersäure 154.  
 — -butyl-alkohol 57, 62.  
 — — -anthracen 419.  
 — — -benzol 46.  
 — — -phenylketon 179.  
 — -butyrylacetophenon 245.  
 — -camphersäure 327.  
 — -camphoronsäure 320, 325.  
 — -carbopyrotritarsäure 448.  
 — -carbo-styryl 282, 549.  
 — — -styrylcarbonsäure 286, 549.  
 Iso-carveol 315.  
 — -carvon 318.  
 — -chinolin 238, 267, 282, 520, 547, 568.  
 — -chinolon 549.  
 — -cinchononsre 529.  
 — -conin 557.  
 — -cumarin 282, 515, 548.  
 — — -carbonsäure 286.  
 — -cyanphenylchlorid 69, 75.  
 — -dehydracetsäure 514.  
 — -dialursäure 580.  
 — -diazobenzolkalium 84, 87.  
 — -dihydrodiphenyltetrazin 197, 597, 598.  
 — -dinitroresorcin 149.  
 — -diphenylsäure 337, 415.  
 — -dultit 429.  
 — -duridin 61.  
 — -durel 40.  
 — -durylsäure 39, 186.  
 — -eugenol 265, 279.  
 — -fencholenalkohol 322.  
 — -fenchonoxim 329.  
 — -ferulasäure 223, 279, 429.  
 — -geraniumsäure 297.  
 — -hexahydromellithsre 304.  
 — -homobrenzcatechin 148.  
 — -hydrobenzoïn 370.  
 — -hydromellithsre 240.  
 — -indol 243, 460.  
 — -lauronolsäure 327.  
 — -maltose 108.  
 — -naphthazarin 402.  
 — -nicotinsre 525, 529.  
 — -nitrile 112.  
 — -nitroso-acetophenon 178, 244, 253, 379.  
 — — -benzoylacetone 245.  
 — — -benzyleamid 194.  
 — — -campher 326.  
 — — -desoxybenzoïn 370.  
 — — -phenylessigsre 253.  
 — — -propiophenon 256.  
 — -oxycuminsäure 219.  
 — -phendihydrotetrazine 101, 597.

Iso-phthalaldehydsäure 227,  
231.

— -phthalimid 230.

— -phthalsäure 19, 38, 235,  
substituirt 236.

— -pren 309.

— -propyl - allylmethyl-  
keton 291.

— — -amidobenzylalko-  
hol 467.

— — -benzoësäure 186.

— — -benzol 33, 39.

— — -bernsteinsäure 326.

— — -cumarin 278.

— — -isophthalsäure 236.

— — -mandelsäure 247.

— — -phenol 28, 132.

— — -pyridin 525.

— — -toluol 25.

— -purpurin 425.

— -purpursäure 138.

— -pyrazolon 485.

Isorein 150.

Iso-rosinduline 591.

— -safrol 242, 254, 265.

— -thiocyansäure 75.

— -thujamin 315.

— -thujon 317.

— -trichlorglycerinsäure  
224.

— -vanillin 211, 212, 221,  
231, 278.

— -vanillinsäure 221.

Isoxazol 490.

— -carbonsäuren 491.

Isoxazol 491.

Iso-xytol 38, 40.

— -xylylsäure 186.

— -zimmtsäure 271.

Itaconamilsäure 77.

## J.

*Jaborandiblätter* 557.

*Jalapawurzel* 128.

Jalapin 429.

Japancampher 323.

Jara-Jara 397.

Jod-benzaldehyd 176.

— -benzole 44.

— -benzolsulfosäure 123.

— -benzophenon 343.

— -chinolin 540.

Jodgrün 356.

Jodidchlorid - benzoësre  
201.

— -benzolsulfochlorid  
123.

Jod-naphtalin 392.

— -naphtalinsäure 462.

Jodo-benzoësäure 201.

— -benzol 44.

— -form 134.

Jodol 456.

Jodoso-benzol 44.

— -benzolsulfosäure 123.

— -naphtalin 392.

Jodoxynaphtochinon 402.

Jod-phenol 136, 151.

— -pyrazol 480.

— -thiophen 451.

— -zimmtsäure 272.

*Juglaus regia* 400.

Juglon 400, 402.

Juglonsäure 402.

Julol 544.

Julolidin 544.

## K.

Kaffee-bohne 297.

— -gerbsäure 225, 279.

— -säure 226, 278.

Kairin 543.

Kairolin 543.

Kaliumanilin 60.

Kaliumcyanat 71.

Kaliumphenolat 215.

Käse 248.

Kautschuk 309, 333.

Kerne, condensirt 380.

Kernsynthesen 1, 33, 56, 61

Ketine 583.

Keto-dihydro-acridin 553

— — -chinazoline 205,

582.

— -indol 167.

— -glyoxalidin 495.

— -hexa-hydro - benzoë-

säure 474.

— — -cymol 316, 317.

— — -methylen 293.

— — -methylencarbon-

säure 298, 301.

— -hexantrione 293.

Keto-hydro-benzoësäure  
474.

— — -naphtaline 268.

— -menthane 316.

— -menthene 316.

— -methyljulolin 544.

Ketoncarbonsren. arom.  
35, 36, 106, 108. cyc-  
lische 5, 9.

Keto-oxybiazolin 510.

— -penta-methylen 9.

— — — -carbonsre 10.

Keto - phenyl - methylpy-  
razolon 485.

— — -paraconsäure 259.

— -pyrolidin 459.

— -tetrahydro-china-

zolin 583.

— — -furfurane 149.

— — -glyoxalin 495.

— — -naphtalin 409.

— -thiobiazolin 510.

Kino 147, 153, 220.

Kinogerbsäure 225.

Kleie 446.

Knall-quecksilber 88.

— -säure 161.

Knochenöl 454.

Kohlenhydrate 106.

— -ölsäure 130.

— -oxyd 25.

— -oxydkalium 155, 160.

— -säure-aethylenester

474.

— — -phenylester 135.

— -stickstoffsäure 138.

*Kokkelskörner* 430.

Komansäure 515, 530.

Komen-aminsäure 531.

— -säure 515.

Krapplack 424.

*Krappwurzel* 423, 425,

426, 428.

Krauseminzoel 318.

Kreatinin 495.

Kreosol 148, 166.

Kresol 128, 131, 132,

215, 390.

Kresol-benzein 358.

Kresolsulfosäure 128.

Kresorein 149, 150.

Kresotid-Chloroform 218.



Kresotinsäuren 30, 218.  
 Kresseöl 319.  
 Krokonsäure 8, 9, 83,  
 154, 155, 160.  
 Krokonsäurehydrür 160.  
 Krystallbenzol 31, 347.  
 — -chloroform 217, 218.  
 Krystallin 58.  
 Krystall-thiophen 347.  
 — -violett 355.  
 Krumenöl 318.  
 Kümmelöl 132, 308, 317.  
 Kyan-aethin 580.  
 — -alkine 580.  
 — -conin 580.  
 — -methin 580.  
 Kyanidin 594.  
 Kyanol 58.  
 Kyaphenin 193, 195, 595.  
 Kynurensäure 542.  
 Kynurin 204, 541.  
 Kynursäure 204.

## L.

*Labiaten* 554.  
 Lackmus 150.  
 Lactmoöl 149.  
 Lactazame 114, 115, 484.  
 Lactazone 491.  
 Lactone 442.  
 Lactoxime 491.  
 Lactyltropein 560.  
 Laevulinure 108, 230.  
 — -phenylhydrazon 113.  
 Lavendelöl 307.  
 Lanbenheimer'sche  
 Reaction 450, 453.  
 Lanth'sche Farbstoffe  
 82, 576.  
 Lanronolsäure 327.  
*Laurus camphora* 323.  
*Lecanora* 149, 150, 222.  
 Leder 224.  
 Leichtöl 32.  
 Lepiden 378, 415.  
 Lepidin 538, 567.  
*Lepidium sativum* 193.  
 Lepidon 541.  
 Lenk-anilin 349.  
 — -aurin 357.  
 Leukobenzaurin 357.

Leuko-benzein 357.  
 — -krystallviolett 355.  
 — -malachitgrün 348, 351.  
 Leukonsäure 8, 9, 161.  
 Leuko-rosolsäure 357.  
 — -thionin 576.  
 Liebermann'sche Re-  
 action 129.  
*Lignstrum vulgare* 427.  
 Lilol 544.  
 Limettöl 307.  
 Limonen 308.  
 — -nitrosochloride 318.  
 Limonetril 314.  
 Linaloöl 307.  
 Linalool 307, 310.  
*Liquidambar orienta-  
 lis* 266.  
 Lophin 493, 595.  
 Lupetidine 533.  
*Lupinus luteus* 248.  
 Luteol 586.  
 Luteolin 221, 431.  
 Lutidine 225.  
 Lutidinsäure 529.  
 Lutidon 527.  
 — -dicarbonsäure 530.  
 Lysidin 494.  
 Lysol 131.

## M.

Machurin 221, 225, 431.  
 Magdalaroth 591.  
 Magnesiumdiphenyl 119.  
 Malachitgrün 64, 343, 351.  
 Malein-anil 77.  
 — -phenylhydrazil 115.  
 — -säure 28, 363.  
 — — -hydrazin 577.  
 Malon-amilsäure 68, 77,  
 540.  
 — -phenylhydrazidsre-  
 ester 115.  
 — -säure 558.  
 — — -phenylhydrazid  
 115.  
 Malonyl-hydrazin 116,  
 488.  
 Maltose 108.  
 Manchesterbrunn 102.  
 Mandel-nitrilglucosid 427.

Mandel-sre 245, 252, 427,  
 558, 560.  
 — — -chloralid 246.  
 — — -nitrildiglucose 427.  
 Maunithexabenzoat 188.  
 Martiusgelb 398.  
 Matricariacampher 324,  
 327.  
 Matezit 292.  
 Mauvanilin 352.  
 Mauvein 593.  
 Mekouin 229, 231, 235,  
 570.  
 — -essigsäure 259.  
 — -hydrocotarnin 570.  
 Mekonsäure 229, 515.  
 Melanilin 74.  
 Melilotsre 219, 276, 277.  
 Mellimid 241.  
 Mellithsre 26, 41, 181,  
 240.  
 Mellithylalkohol 167.  
 Mellophansäure 240.  
 Menaphtylamin 404.  
*Menispermum coccu-  
 lus* 430.  
 Menthacampher 311.  
 [Menthadien-alkohol] 315  
 [— -ketone] 317.  
 Menthian-basen 315.  
 — -gruppe 307.  
*Mentha piperitae* 311.  
 — *pulegium* 317.  
 Menthon 290, 311.  
 — -alkohol 314.  
 — -glycol 313.  
 Menthol 311, 312, 316.  
 Menthomenthen 311.  
 Menthon 316.  
 Menthon-naphten 310.  
 — -säure 316.  
 Menthoxim 316.  
 — -säure 316.  
 Menthyl-amin 315.  
 — -chlorid 311.  
 Mercaptane ar. 144.  
 Mercurioacetanilid 68.  
 Merochinon 567.  
 Mesicerin 226.  
 Mesidin 57, 61.  
 — -säure 236.  
 Mesitenlactam 527.

- Mesitol 131.  
 Mesityl-alkohol 167.  
 — -amin 169.  
 Mesitylen 20, 25, 33, 38, 39.  
 — -carbonsre 186, 188.  
 — -glycerin 226.  
 — -glycol 226.  
 — -säure 39, 185.  
 — -sulfosäure 122.  
 Mesitylglyoxylsre 254.  
 Mesorcin 149, 150.  
 Mesoweinsäure 27.  
 Mesoxalsäure 108.  
 — -aldehyd 108.  
 Mesoxanilinidchlorid 69.  
 Meta-diazine 579.  
 — -dioxyanthrachinon 424.  
 — -hemipinsre 235, 569.  
 Metanil-gelb 125.  
 — -säure 124.  
 Meta-oxybenzoësre 15.  
 — -phosphate 62.  
 — -thiazine 575.  
 Methan 25.  
 Methenyl-amidophenol 499.  
 — -amidothiophenol 75, 503.  
 — -diphenyldiamin 69.  
 Methoxy-acetophenon 213.  
 — -benzaldehyd 211.  
 — -benzoësäure 218.  
 — -benzyl-alkohol 209.  
 — — -malonsäure 258.  
 — -chinolin 541, 567.  
 — — -carbonsäure 566.  
 — — -säure 530.  
 — -chinon 154, 158.  
 — -isochinolin 549.  
 — -lepidin 567, 568.  
 — -oxybenzaldehyd 212.  
 — -oxystyron 267.  
 — -oxyzimmtsäure 279.  
 — -phtalaldehydsre 231.  
 — -phloroglucin 428.  
 — -phtalid 230.  
 — -pyridin 527.  
 — -tetrahydrochinolin 543.  
 Methronsäure 448.  
 Methyl-acetanilid 63, 68.  
 — -acetylhexamethylen-carbonsreester 298.  
 — -acetylpentamethylen-carbonsreester 10.  
 — -acridin 553.  
 — -adipinsäure 311, 316.  
 — -aethylanilin 64.  
 — -aethylcyclopentan 8.  
 — -aethylencyclohexanol 313.  
 — -aethyl-keton 25.  
 — — -pyridin 525.  
 — — -thetin 443.  
 — -alizarin 425.  
 — -amido-chlorstyrol 463.  
 — — -crotonsreanilid 486.  
 — — -thiophenol 503.  
 — -anilin 63, 69.  
 — -anthracen 419.  
 — -anthrachinon 422.  
 — -arbutin 151, 426.  
 — -atropasäure 275.  
 — -benzamid 190.  
 — -benzidin 333, 334.  
 — -benzoïn 371.  
 — -benzoylessigester 256.  
 — -benzylcyanide 194.  
 — -benzylmalonsre 257.  
 — -brenzschleimsre 448.  
 — -brömpyrazol 480.  
 — -carbostyryl 70, 541.  
 — -cetylbenzol 41.  
 — -chavicol 264.  
 — -chinaldon 541.  
 — -chinazolin 177, 581.  
 — -chinochinolin 547.  
 — -chinolin 268, 538.  
 — — -carbonsäure 542.  
 — — -säure 530.  
 — -chlorchinolin 540.  
 — -chlorphtalazin 578.  
 — -chlorstilben 374.  
 — -cinchoninsre 542.  
 — -cinnamenylacrylsreketon 268.  
 — -cumaralkohol 266.  
 — -cumarilsre 135, 461.  
 — -cumin 278.  
 — -cumarketon 268.  
 — -cumaron 461.  
 Methyl-cumarsäure 278.  
 — -cumazonsre 573.  
 [— -cyclo-hexan] 289.  
 [— — -hexanolmethylsäure] 313.  
 [— — -pentanol] 8, 9.  
 [— — -pentanon] 9.  
 [— — -pentenon] 9.  
 [— — -propendicarbon-säure] 7.  
 — -cyanisocarbostyryl 549.  
 — -dibromoxyphthalsäure 431.  
 — -dichloramin 442.  
 — -dihydro-chinazolin 582.  
 — — -cinchoninsre 542.  
 — — -furfuran 448.  
 — -dioxyaphthochinon 402, 431.  
 — -dioxypyridin 527.  
 — -diphenylamin 65, 331.  
 Methylen-blau 81, 146, 576.  
 — -diacetessigester 46.  
 — -dibenzamid 190.  
 — -dibenzyläther 167.  
 — -dibrenzcatechin 340.  
 — -dihydrobenzoësäure 296, 563.  
 — -dimethylapionol 154.  
 — -dioxy-benzylglykol 242.  
 — — -cinnamylameisen-säure 284.  
 — — -cinnamenylacrylsäure 281.  
 — — -isochinolin 571.  
 — — -phenyläthylen-methylglykol 242.  
 — — -tetrahydroisochinolin 570.  
 — -diphenyl-diimid 64.  
 — — -imid 339.  
 — — -thioharnstoff 443.  
 — -harnstoff 443.  
 — -methylgallusäthersre 224.  
 — -phtalid 282.  
 — -protocatechusre 221.  
 — -thioharnstoff 443.

- Methyl-formanilid 67.  
 — -furfuran 445.  
 — -furfural 447.  
 — -glucocumarketon 427.  
 — -glutarsäure 327, 517.  
 — -glyoxalidin 494.  
 — -grün 355.  
 — -heptenon 307.  
 — -hexamethylendicarbonsäureester 299.  
 — -homo-oxybenzoësre 218.  
 — — -salicylsäure 218.  
 — -hydrazobenzol 103.  
 — -hydrochinon 151, 426.  
 — -hydrocotoïn 154, 345.  
 — -indazol 489.  
 — -inden 383.  
 — -indol 110, 464, 468.  
 — — -carbonsre 110, 465.  
 — — -essigsäure 110.  
 — — -sulfosäure 465.  
 — -isatin 464, 468.  
 — — -tolylimid 254.  
 — -iso-carbostyryl 283, 549.  
 — -iso-chinolin 238, 548, 549.  
 — — -cumarin 283.  
 — — -formanilid 67.  
 — — -indol 578.  
 — — -phthalssäure 236.  
 — — -propyl-benzol 40.  
 — — — -diphenylenmethan 311.  
 — — — -keto-R-hexen 294.  
 — — — -phenanthren 412.  
 — -isoxazol 490.  
 — -isothioacetanilid 68.  
 — -keto-hexamethylen 27.  
 — — -R-hexen 46, 294.  
 — — -hexenylencarbon-säureester 298.  
 — -ketol 110, 203, 464, 536.  
 — -methronsäure 448.  
 — -naphthalin 391.  
 — -naphtol 397.  
 — -nicotinsre 529.  
 Methyl-nitropyrazol 480.  
 — -oxindol 465.  
 — -oxychinolin 541.  
 — -oxy-thiazol 501.  
 — — -tolnehinoxalin 586.  
 — -pentamethylen 8.  
 — -penthiophen 517.  
 — -phenanthridiniumjodid 551.  
 — -phenanthridon 551.  
 — -phenanthrolin 547.  
 — -phenostilbazoniumhydroxyd 587.  
 — -phenpenthiazol 171, 575.  
 — -phenpentoxazol 170.  
 — — -olin 573.  
 — -phenyl-furfuran 448.  
 — — -harnstoffchlorid 70.  
 — — -hydrazin 80, 107.  
 — — -isocrotonsre 274.  
 — — -itaconsre 285.  
 — — -nitroamin 84.  
 — — -nitrosamin 63, 84.  
 — — -oxazol 498.  
 — — -paraconsre 258.  
 — — -phthalazon 232.  
 — — -propiolsre 281.  
 — — -pyrrol 456.  
 — — -thiocarbaminchlorid 72.  
 — -phthalazin 232, 578.  
 — -phthalazon 579.  
 — -propyl-benzol 40.  
 — — -keton 25.  
 — — -phenol 132.  
 — -protocatechusre 221.  
 — -protocotoïn 315.  
 — -pyrazol 479.  
 — — -carbonsre 482.  
 — -pyridazinon 577.  
 — -pyridine 442, 524.  
 — -pyrogalloldimethyläther 153.  
 — -pyrogallussäure 559.  
 — -pyrrol 455, 456.  
 — -pyrrolidin 459.  
 — — -carbonsre 459, 562.  
 — -saccharin 208.  
 — -salicylsre 216, 217.  
 — -selenazolin 503.  
 — -styrol 262.  
 Methyl-sulfonsrephenyl-ester 134.  
 — -terephthalsäure 237.  
 — -tetramethylen 7.  
 — -thiazolin 502.  
 — -thioacetanilid 68.  
 — -thiophene 451.  
 — -trimethylen 6.  
 — -triphenylmethan 347.  
 — -triphenylmethancarbonsäure 360.  
 — -umbelliferon 213, 279.  
 — -violett 344, 354.  
 — -zimmtaldehyd 267.  
 — -zimmtsäure 274.  
 Metoxazine 572.  
 Milchzucker 108.  
 Milz 248.  
*Mimosa catechu* 147, 225.  
 Mittelöl 32.  
*Monarda punctata* 132.  
 Mono-brom-brenztrans-bensäure 501.  
 — — -dirol 47.  
 — — -isodnrol 47.  
 — — -mesitylen 47.  
 — — -prehnitol 47.  
 — — -psendocumol 47.  
 — — -stilben 374.  
 — — -zimmtaldehyd 267.  
 — -chlor-chinon 28, 458.  
 — — -diketopentamethylen 9.  
 — — -hydrochinon 152.  
 — — -stilben 373.  
 — — -zimmtaldehyd 267.  
 Monocotyledonen 554.  
 Mono-jodtoluol 46.  
 — -ketazocampherchinon 326.  
 — -nitrochlorbenzol 52.  
 — -nitrosobenzol 54.  
 Monoxy-anthracen 420.  
 — -anthrachinon 423.  
 Mono-phloretinsrephlorogluceinester 219.  
 — -resorcinphthaloin 364.  
 Morin 225.  
*Morinda crinitifolia* 423.  
 Morindin 423.



- Moringagerbsäure 147, 221, 225.  
Morphin 515, 568.  
Morpholin 573.  
Morphothebaïn 569.  
*Morus tinctoria* 225.  
Moschus, künstl. 41, 53.  
Mucobromsäure 447.  
Mucochlorsäure 447.  
Mydriatica 559.  
Myrcen 307.  
Myristicin 265.  
— -säure 224.  
Myronsäure 426.  
Myrosin 426.
- N.**  
Naphta 289.  
Naphacetin 398.  
Naphthaldehyd 404.  
— -säure 407.  
Naphthalimid 406.  
Naphthalin 11, 31, 33, 233, 260, 390, 408, 413;  
— -ringbildungen 386;  
— -ringspaltungen 389.  
— -azoverbdgn 124, 394.  
— -diazoxyd 510.  
— -sulfosrn 395, 396.  
— -tetracarbonsre 406, 416.  
— -tetrachlorid 233, 408.  
Naptalizarin 402.  
Naphitalsäure 405, 416.  
Naphthantracen 426.  
Naphthantrachinon 426.  
Naphtase 589.  
Naphthazarin 392, 402.  
Naphthazin 589.  
Naphthen 288, 289.  
Naphtidine 393, 406.  
Naphthindol 395.  
Naphthinduline 591.  
Naphthiolin 551.  
Naphtionsäure 395.  
Naphto-azimide 394.  
— -benzylamin 404.  
— -benzylehlorid 404.  
— -cyaminsäure 392.  
— -chinolin 524, 546.  
— -chinone 140, 260, 401, 402.
- Naphto-chinon-chlorimide 403.  
— — -imid 398, 404.  
— — -oxime 403.  
— — -phenylhydrazone 403.  
— — -sulfosäure 404.  
— -chinoxaline 585.  
— -diphenyldihydrotriazin 596.  
Naphtoösäure 405.  
Naphto-furazan 403.  
— -furfurane 461.  
Naphtol-azobenzol 398.  
— -blau 164, 404, 575.  
— -disazobenzol 398.  
Naphtole 260, 283, 397, 402.  
Naphtol-gelb 398.  
— -orange 398, 399.  
— -schwarz 396.  
— -sulfosrn 399, 403.  
Naphto-nitrile 406.  
— -phenazine 394, 588.  
— -phenocarbazol 474.  
— -phenoxazin 574.  
— -phenoxazon 574.  
— -styril 405.  
— -xanthone 405.  
Naphtoxazole 398.  
Naphtoylbenzoösre 426.  
Naphth-sultamtrisulfosre 396.  
— -sulton 400.  
Naphtyl-acetylen 404.  
— -amidoazobenzolsulfosäure 394.  
— -amidothiobiazolon 511.  
— -amidothiooxybiazolin 510.  
— -amine 392, 393.  
— -aminsulfosäuren 395, 396.  
— -azoessigsäure 394.  
— -benzolsulfamid 393.  
— -blau 591.  
— -carbaminchloraethyl-ester 393.  
— -carbinole 404.  
— -dimethylamin 393.  
Naphtylen 290.
- Naphtylendiamine 393, 394.  
Naphtyl-essigsäure 404.  
— -glyoxylsäure 404.  
— -indigo 472.  
— -indol 464.  
— -jodidehlorid 392.  
— -mercaptan 400.  
— -methylamin 393.  
— -methylketon 404.  
— -naphtoösäure 405.  
— -phenylnitrosamin 588.  
— -semicarbazid 510.  
— -sulfosemicarbazid 511.  
— -violett 591.  
Naphtyridin 551.  
Narceïn 568, 570.  
Narcotin 229, 568, 570.  
Naringenin 429.  
Naringin 429.  
*Nasturtium officinale* 194.  
Natrium-acetanilid 62, 68.  
— -acetessigester 25, 236.  
— -acetondicarbonsäure-ester 27.  
— -amid 121.  
— -phenylhydrazin 107, 112.  
Nelkenöl 264.  
Nerolin 397.  
Neutralroth 590.  
Neu-Victoriagrün 351.  
Neville-Winter'sche Säure 399.  
Nicotin 459, 558.  
Nicotinsre 525, 529, 558.  
— -betaïn 529, 557.  
Nicotyrin 456, 558.  
*Nieswurzel* 568.  
*Nigritella suaveolens* 212.  
Nilblau 575.  
Nitranylid 84.  
Nitranyliline 51, 78.  
Nitranylsäure 155, 159.  
Nitrirung 49.  
Nitro-acetophenon 281, 471.  
— -aethan 491.  
— -aethoxylbenzonitril 51.

- Nitro-alizarin 424.  
 — -amido-phenol 158.  
 — — -pyridincarbonsre 526.  
 — — -tetraoxybenzol 155.  
 — — -zimmtsäure 272.  
 — -amine 47, 48, 66.  
 — -anthrachinon 422.  
 — -benzal-aceton 268.  
 — — -chlorid 60.  
 — -benzaldehyd 176, 204, 272.  
 — -benzamalousre 284.  
 — -benzidin 333.  
 — -benzoësre 202.  
 — -benzol 50, 54, 59, 87, 98, 118.  
 — -benzolsulfosre 123.  
 — -benzonitril 202.  
 — -benzophenon 343.  
 — -benzoyl-acetessig-ester 180, 257.  
 — — -aceton 245.  
 — — -ameisensäure 253.  
 — — -essigsäure 256.  
 — — -malonsreester 258.  
 — -benzyl-alkohol 170.  
 — — -amin 171.  
 — — -anilin 171.  
 — — -benzol 339.  
 — — -carbaminthiolsre-ester 170.  
 — — -chlorid 170.  
 — — -cyanid 202.  
 — — -formamid 171.  
 — — -phenylnitrosamin 171.  
 — — -phtalimid 171.  
 — — -rhodanid 171.  
 — -bittermandelölgrün 355.  
 — -brenzschleimsre 448.  
 — -brombenzaldehyd 176.  
 — -bromhydrozimmtre 250.  
 — -carbostyryl 541.  
 — -chinon 158.  
 — -chlor-benzaldehyd 176.  
 — — -benzole 52, 129.  
 — — -methylphtalid 389.
- Nitro-chlorstyrol 262.  
 — -cinnamenylacrolein 267.  
 — -cinnamylameisensre 284.  
 — -coccussäure 139, 218, 431.  
 — -cumarin 277, 541.  
 — — -säure 277.  
 — -cumarsäure 277, 278.  
 — -cuminaldehyd 132.  
 — -diamidotriphenylmethan 348.  
 — -diazobenzol-imid 96.  
 — — -methyläther 88.  
 — — -säure 85.  
 — -diazophenol 510.  
 — -dibromhydrozimmt-säure 251.  
 — -dimethylanilin 81, 163.  
 — -dioxychinon 155.  
 — -diphenyl 332.  
 — — -amin 65, 79.  
 — — — -sulfoxyd 576.  
 — — -disulfide 123.  
 — — -methane 339.  
 — -dracylsäure 202.  
 — -formylphenylhydrazid 106.  
 — -furfuranitroaethylen 448.  
 — -halogenbenzole 51.  
 — -hydratropasre 202.  
 — -hydrochinon 152.  
 — -hydrozimmtre 202.  
 — -indazol 489.  
 — -isochinolin 549.  
 — -kresole 138, 140.  
 — -malachitgrün 351.  
 — -mandelsäure 246.  
 — -mesitylen 53.  
 — -methoxybenzaldehyd 211.  
 — -naphtalin 229, 392.  
 — — -diazooxyd 510.  
 — — -sulfosäuren 395.  
 — -naphtoësäure 405.  
 — -naphtol 397.  
 — -naphtylamine 393.  
 — -opiansäure 231.  
 — -oxanilsäure 77.
- Nitro-phenole 90, 96, 137, 139, 143, 149.  
 — -phenoxyacrylsre 204.  
 — -phenyl-acetaldehyd 462.  
 — — -acetylen 180, 263, 281.  
 — — -aethylmethylketon 543.  
 — — -chlormilchsre 251.  
 — — -dihydroindazol-carbonsre 490.  
 — — -essigsäure 202.  
 — — -glycerinsre 250.  
 — — -glycidsäure 251.  
 — — -hydrazin 107, 506.  
 — — -isindazolcarbonsre 489.  
 — — -milchsäure 248.  
 — — — -aldehyd 176, 242.  
 — — — -keton 243.  
 — — — -lacton 249.  
 — — — -methylketon 176, 470.  
 — — -propiolsäureester 281, 465.  
 — -phtalid 229.  
 — -phtalsäure 235.  
 — -piperonal 212.  
 — -prehnitol 53.  
 — -pyrazol 450.  
 — -salicylsre 276, 468.  
 Nitrosamine 48, 62, 66, 105, 107.  
 Nitroso-acetanilid 84, 86, 93.  
 — -aethylamidozimmtre 273.  
 — -alkylanilin 139.  
 — -anilin 80, 81, 140.  
 — -anthrol 420.  
 — -benzol 54, 84, 87, 88, 98.  
 — — -sulfonsäure 123.  
 — -derivate 47, 48, 54, 56, 63, 79, 129.  
 — -diaethylanilin 80.  
 — -dimethylanilin 64, 80, 97, 163.  
 — -dinaphtylamin 589.  
 — -formanilid 84.



- Nitroso-hydrazine 48, 117.  
 — -hydroxylamine 48.  
 — -indazol 489.  
 — -indol 463.  
 — -methylnethan 442.  
 — -monomethylanilin 80.  
 — -monoäthylanilin 80, 84.  
 — -naphthaline 392.  
 — -naphitole 140, 397, 403.  
 — -phenole 79, 80, 139, 143, 156, 157, 161, 162.  
 — -phenylglycinester 113.  
 — -phenylhydrazin 96.  
 — -phtalimidin 228.  
 — -pinen 321.  
 Nitroso-thymol 140.  
 — -trimethyldiamido-benzophenon 344.  
 Nitrosylschwefelsre 139.  
 Nitro-styrol 262.  
 — -terebenten 323.  
 — -thiophen 451.  
 — -toluol 52, 176.  
 — -toluylaldehyd 472.  
 — -triphenylcarbinol 350.  
 — -triphenylmethan 347.  
 — -verbdgn 47, 48, 55, 103.  
 — -xylol 53.  
 — -zimmtaldehyd 242, 267.  
 — -zimmtsäure 176, 272, 278, 462.  
 Nitrylchlorid 84.  
 Nor-hemipinsäure 235.  
 — -mekoninessigsre 259.  
 — -metahemipinsre 235, 570.  
 — -opiansre 231.  
 O.  
 Octadecylbenzol 41.  
 Octaäderformel des Benzols 24.  
 Octan 556.  
 Octo-chlor-acetylaceton 30.  
 — — -ketotetrahydrobenzol 295.  
 — — -phenanthren 411.  
 Octo-hydro-naphtalin 410.  
 — — -naphtochinolin 546.  
 — — -naphtyridin 551.  
 — -naphten 289.  
 Octylbenzol 41.  
 Olefinbenzole 261.  
 Olefine 32.  
*Oleum cinæ* 309, 313.  
 Opiansäure 212, 231, 235, 375, 425, 570.  
 Opiazon 231.  
 Opium 515, 568.  
 Orange III 125.  
 Orcendialdehyd 227.  
 Orexin 582.  
*Origanumöl* 307.  
 Orseille 431.  
 — -farbstoffe 150.  
 Orsellinsäure 150, 222.  
 Orcin 149, 150, 153, 222, 429.  
 Orcin-aurin 359.  
 — -carbonsäure 150.  
 Ortho-ameisensre 64, 134.  
 — -benzoësäurederivate 188, 200.  
 — -chinone 155, 401, 588.  
 — -condensationen 23.  
 — -diazine 577.  
 — -essigsrephenylester 135.  
 — -phosphorsreanilid 66.  
 — -piperazone 578.  
 Ortho-thiazine 575.  
 — -thioameisensäurephenylester 145.  
 Orthoxazine 572.  
 Orthrin 184.  
 Oso-tetrazone 110, 504, 597.  
 — -triazole 110, 504.  
 — -triazone 504.  
 Oxaethyl-amidophenol 140.  
 — -anisidin 141.  
 — -chinolin 538.  
 — -dimethylamin 569.  
 Oxaldiamidoxim 116.  
 Oxalenbisazoximaethenyl 509.  
 Oxalessigester 108, 117.  
 Oxalimid 441.  
 Oxaline 493.  
 Oxalphenylhydrazid 115.  
 Oxalsäure 157.  
 — -äethylphenylester 135.  
 Oxalyl-anthranilsre 204, 540.  
 — -diacetone 108.  
 — -diacetophenon 380.  
 — -guanidin 495.  
 Oxamide 293.  
 Oxanildichloridaethyl-ester 76.  
 Oxanildioxim 76.  
 Oxanilid 373.  
 Oxanilsre 76.  
 Oxanthranol 421.  
 Oxatolylsäure 377.  
 Oxazine 572.  
 Oxazole 243, 371, 498.  
 Oxazoline 498.  
 Oximidopropionsre 244.  
 Oxindol 206, 462, 467, 468.  
 Oxo-dihydrobenzol 136.  
 — -hydrocumarin 255.  
 — -menthylsre 311, 316.  
 — -tetrahydrobenzol 136.  
 Oxy-acetophenon 213.  
 — -äethylbenzoësäurelacton 229.  
 — -anthrachinone 422.  
 — -azobenzol 97, 143, 500.  
 — -azoverbdgn. 97, 100, 124.  
 — -benzalaceton 268.  
 — -benzaldehyd 210.  
 — -benzaldicyanessigester 285.  
 — -benzchinoline 540.  
 — -benzoësäuren 215.  
 — -benzophenone 344.  
 — -benzothiazol 145, 503.  
 — -benzothiophen 451.  
 — -benzoxazol 141, 499.  
 — -benzoylbenzoësäure 363.  
 — -benzyl-alkohol 209.  
 — — -amin 209.  
 — — -benzol 339.  
 — — -phenylketon 371.  
 — — -sulfosäure 174.



- Oxy-biazole 509.  
 — -biazoline 112, 510.  
 — -biphenyle 335.  
 — -camphoronsre 328.  
 — -carbostyrl 281, 541.  
 — -chinaldin 70, 541.  
 — — -carbonsre 205, 542.  
 — -chinazolin 582.  
 — -chinolin 529, 540.  
 — — -carbonsren 542.  
 — — -säure 530.  
 — -chinone 27, 161.  
 — -chinoxalin 585.  
 — — -carbonsäure 587.  
 — -chlorstyrol 263.  
 — -chrysazin 425.  
 — -cinnolin 578.  
 — — -carbonsäure 578.  
 — -cumin 279.  
 — -diaethylphenylchino-  
 lin 566.  
 — -diamidotriphenylme-  
 than 357.  
 — -dihydrocampholen-  
 säurelacton 326.  
 — -diphenyl-aethan 261.  
 — — -amin 142, 162.  
 — -diphenylenketon 336,  
 415.  
 — -diphenyltriazin 373.  
 — -fluorencarbonsre 416.  
 — -fluorenon 416.  
 — -furazancarbonsre 509.  
 — -hexahydro-cymol 311.  
 — — -isophthalsre 301.  
 — -hexamethylencar-  
 bonsäure 297.  
 — -hydratropasäure 219.  
 — -hydrinden 384.  
 — -hydrocarbostyrl 248.  
 — -hydrochinone 154.  
 — -hydrochinoxalin 586.  
 — -isophthal-aldehyd 227.  
 — — -säure 236.  
 — -isopropylbenzoësäure  
 186, 229.  
 — -juglon 402.  
 — -lepiden 378.  
 — -mesitylensre 218.  
 — -methoxyzimmtre 279.  
 — -methylbenzoësre 227,  
 229, 233.
- Oxy-methylcumin 279.  
 — -methylen-aceton 479.  
 — — -acetophenon 283.  
 — — -campher 328.  
 — — -ketone 110.  
 — — -menthon 316.  
 — — -phenylessigester  
 252, 283.  
 — -methyl-tetrahydro-  
 chinolin 543.  
 — — -thiophen 452.  
 — -naphthochinon 401.  
 — — -anil 404.  
 — — -imid 404.  
 — -naphthoësre 240, 405.  
 — -naphthophenazin 590.  
 — — -oxyd 590.  
 — -naphtylamin 393.  
 — -nicotinsäure 530.  
 — -phenazine 575.  
 — -phenoxazone 574.  
 — -phenyl-acetonitril 219.  
 — — -alanin 248.  
 — — -anthranol 360.  
 — — -bernsteinsre 277.  
 — — -brenztraubensre  
 255.  
 — — -chinaldin 567.  
 — — — -säure 567.  
 — — -chinolin 566, 567.  
 — — -essigsre 219, 220.  
 — — -fettsrn 219.  
 — — -glyoxylsäure 254.  
 — — -harnstoff 141.  
 — — -milchsre 248.  
 — — -phtalid 345.  
 — — -propionsäure 219,  
 220.  
 — — -senfö 141.  
 — — -sulfoharnstoff 141.  
 — -phtalid 229.  
 — -phtalsäure 235.  
 — -picolinsäure 430.  
 — -pikrinsäure 149.  
 — -pipitzahoinsäure 161.  
 — -pyrazole 481.  
 — -pyridincarbonsäuren  
 530.  
 — -pyridine 514, 526.  
 — -pyrimidine 580.  
 — -pyron 515.  
 — — -carbonsäure 515.
- Oxy-salicylsäure 151.  
 — -suberansäure 11.  
 — -tetrazotsäure 512.  
 — -terephthalsäure 237.  
 — -terpenylsäure 318.  
 — -thiazole 501.  
 — -thiodiphenylamin 577.  
 — -thiotolen 552.  
 — -toluole 131.  
 — -toluylsre 25, 218, 313.  
 — -trimellitidsäure 240.  
 — -trimesinsre 240.  
 — -trimethylbernsteinsre  
 320.  
 — -triphenylmethancar-  
 bonsäure 360.  
 — -uvitinsäure 25, 236.  
 — -xanthone 517.  
 — -zimmtsäure 276.

## P.

- Paeonin 359.  
 Paeonol 213.  
 Palmylbenzol 179.  
 Pankreasdrüse 248.  
 Papaveraldin 569.  
 Papaverin 568, 569.  
 — -säure 569.  
 Papaverolin 548, 569.  
 Pappelarten 516.  
 Para-bansäure 495.  
 — -campher 327.  
 — -chinone 155.  
 — -cotoöl 265.  
 — -cotorinde 345.  
 — -diazine 402, 583.  
 — -mandelsäure 245.  
 Paramid 241.  
 Paranthracen 419.  
 Para-oxybenzoësäure 15,  
 431.  
 — -phenylenblau 591.  
 — -phenylendiamine 81,  
 102, 576, 591.  
 — -rosanilin 339, 349, 353.  
 — -rosolsäure 358.  
 — -thiazin 575.  
 Paroxazine 402, 573.  
 Pech 32.  
*Penicillium glaucum*  
 246.  
 Pentaethylbenzol 41.

- Penta-bromanilin** 78.  
 — -bromdiketooxy-R-hexenhydrat 294.  
 — -bromtoluol 289, 290.  
 — -carbocyclische Verbindungen 8, 160.  
 — -carbonsrn arom. 240.  
 — -chlor-anilin 78.  
 — — -diketo-R-hexen 295.  
 — — -glutarsäure 29.  
 — — -naphthalin 235, 392.  
 — — -orcin 150.  
 — — -pyridin 526, 527.  
 — — -pyrrol 454.  
 — — -resorcin 29.  
 — — -xylo 230, 231.  
 — -ketocyclopentan 161.  
 — -ketopentamethylen 9.  
 — -methylbenzoësre 186.  
 — -methylbenzol 41.  
 — -methylen 3, 8.  
 — — -diamin 556.  
 — — -imid 531.  
 — — -jodür 8.  
 — -methyl-phenol 133.  
 — — -violett 355.  
**Pentamido-benzol** 83.  
 — -pentol 161.  
**Pentan** 8, 532.  
**Pentaphenylpyridin** 380, 525.  
**Penten** 8.  
**Penthiazoline** 575.  
**Penthiophene** 517.  
**Pentosen** 446.  
**Pentoside** 426, 429.  
**Pentoxazoline** 572.  
**Pentoxyhexahydrobenzol** 155.  
**Perchlor-acetylacrylsre** 29.  
 — -acrylacrylsäure 29.  
 — -aethylen 25.  
 — -benzol 25, 43, 390.  
 — -cyclopenten 8.  
 — -diphenyl 332.  
 — -indon 10, 283.  
 — -methan 25.  
 — -naphthalin 392.  
 — -vinylacrylsäure 28.  
**Perinaphthalinderivate** 406
- Perkin'sche Reaction** 269.  
*Persea Cassia* 267.  
*Persea Cinnamomum* 267.  
**Persio** 150.  
**Pernbalsam** 166, 183, 270.  
**Petroleum** 288.  
**Pfeffer** 555.  
**Pfefferkrautöl** 132.  
**Pfefferminzöl** 316.  
**Pflanzenalkaloide** 554.  
*Phaseolus vulgaris* 292.  
**Phaseomannit** 292.  
**Phellandren** 310.  
*Phellandrium aquaticum* 310.  
**Phen-acetin** 142.  
 — -acylaceton 245.  
 — -acylanilid 243.  
 — -acylchlorid 243.  
 — -aethylbenzylketon 378.  
 — -anthren 31, 207, 369, 411, 559.  
 — — -chinon 83, 336, 411, 415, 416.  
 — — — -reaction 31.  
 — -anthridin 550.  
 — -anthridon 336, 415, 551.  
 — -anthrolin 525, 547.  
 — -anthron 412.  
 — -anthrophenazin 589.  
 — -azin 148, 207, 587.  
 — -azon 577, 579.  
 — — -dioxyd 579.  
 — — -monoxyd 579.  
 — -dihydrotriazine 596.  
 [— -diol] 147.  
**Phenetidin** 142.  
**Phenetol** 133.  
 — -carbamid 142.  
**Phen-ketodihydrotriazin** 596.  
 — -methylidihydrotriazin 107, 597.  
 — -methylmetadiazin 177.  
 — -methylol 166.  
 — -miazine 580.  
 — -morpholin 141.
- Pheno-benzylamin** 491.  
 — -chinon 157.  
**Phenol** 9, 15, 27, 28, 35, 100, 127, 128, 130, 134, 143, 146, 147, 155, 158, 160, 163, 335, 461.  
**Phenol-äther** 89, 118, 128, 133.  
 — -aldehyde 14, 129, 210.  
 — -aldoxime 210, 214.  
 — -azobenzol 143.  
 — -benzein 357.  
 — -blau 163, 164.  
 — -carbonsrn 27, 129, 213.  
 — -diazochlorid 142.  
 — -disazobenzol 143.  
 — -disulfosäure 144.  
 — -glycole 264.  
 — -glyoxylsäure 264.  
 — -naphtaleine 406.  
 — -natrium 150, 135, 215.  
 — -phtalein 34, 359, 362, 363.  
 — -phtalol 359.  
 — -schwefelsre 127, 134, 143, 144, 147.  
 — -sulfosrn 144, 156.  
**Pheno-mauvein** 593.  
 — -naphtacridon 405, 553.  
**Phenose** 292.  
**Phen-oxaethylamin** 133.  
 — -oxazine 141, 149, 574.  
**Phenoxy-essigsäure** 135.  
 — -acrylmethylketon 268.  
**Phenoxy-diphenylphosphin** 119.  
 — -propylamin 133.  
**Phen-penthiazole** 575.  
 — -pentoxazoline 573.  
 — -phenyl-triazine 197.  
 — — -dihydrotriazin 171.  
 — -thiazime 576.  
 — -thiazone 576.  
 [— -thiol] 144.  
 — -triazine 107, 596.  
**Phenyl-acetaldehyd** 38, 173, 248, 250.  
 — -acetat 135.  
 — -acetbernsteinsäure-ester 259.  
 — -aceton 179.



- Phenyl-acetonitril 193.  
 — -acetyl-aceton 245.  
 — — -bittersäure 257.  
 — — -chlorid 166.  
 — -acetylen 177, 263.  
 — — -dijodid 262.  
 — -acetylpyrazol 481.  
 — -acridin 553.  
 — -acrolein 267.  
 — -acrylsäuren 183, 187, 269, 270, 274.  
 — -äpfelsäure 258.  
 — -äthantricarbonsre 259.  
 — -äthenylamidin 69.  
 — -äther 134, 143.  
 — -äthoxy-pyrazol 481.  
 — -äthyl-acetylen 263.  
 — — -aldehyd 15.  
 — — -alkohole 15, 167.  
 — — -amin 169.  
 — — -carbonat 135.  
 — -äthylen 261.  
 — -äthyl-sulfon 126.  
 — — -sulfonalalkohol 126.  
 — -alanin 70, 248.  
 — -alkyl-amine 62, 63, 192.  
 — — -ammoniumbasen 62.  
 — — -hydrazine 107.  
 — -allophansreester 71.  
 — -allylalkohol 266.  
 — -allylen 263.  
 — -ameisensäure 15, 183.  
 — -amido-azobenzol-sulfosäure 125.  
 — — -chinolin 540.  
 — — -essigsäure 169, 247.  
 — -hydrozimmtsäure 375.  
 — — -milchsäure 251.  
 — — -propionsäure 248.  
 — -amidrazonmethylketon 507.  
 — -amine 55, 58.  
 — -angelikasäure 274.  
 — -anthracene 361, 419.  
 — -anthranilsäuren 203, 553.  
 — -anthranol 359, 420.  
 — -arsenylbdgn 119.
- Phenyl-asparaginamil 77.  
 — -aticonsäure 285.  
 — -azimidobenzol 505.  
 — -azochinolin 540.  
 — -azoformazyl 117.  
 — -benzamid 190.  
 — -benzhydrylbenzoësre 346.  
 — -benzimidazol 195, 496.  
 — -benzoësäure 332, 336.  
 — -benzol 331.  
 — — -sulfazid 105, 111.  
 — -benzo-paroxazin 573.  
 — — -pyrone 429, 516.  
 — — -thiazol 190, 503.  
 — -benzoxazol 195.  
 — -benzoyl-benzoësäure 346.  
 — — -harnstoff 373.  
 — — -isoxazon 491.  
 — — -propionsre 375, 377.  
 — — -pyrazol 481.  
 — -benzylbenzoësre 346.  
 — -bernsteinsre 257, 379.  
 — -brenztraubensre 255.  
 — -bromessigsäure 240.  
 — -brommilchsäure 251.  
 — -butindicarbonsre 285.  
 — -buttercarbonsre 239.  
 — -bittersäure 183.  
 — -butylen 387.  
 — — -glycol 242.  
 — -carbaminsäure 70.  
 — — -phenylester 135.  
 — -carbazaacridin 553.  
 — -carbaminsäure 114.  
 — -carbinol 166.  
 — -carbonat 135.  
 — -carboxylbernstein-säure 259.  
 — -carbylamin 63, 69, 184, 192, 193.  
 — -chinaldin 539.  
 — -chinazolin 581.  
 — — -carbonsäure 581.  
 — -chinolin 204, 539.  
 — — -carbonsre 194.  
 — -chloroessigsre 187, 246.  
 — -chlormilchsre 173, 251.  
 — -chloroform 15, 200.  
 — -cinnamenylacryl-säure 379.
- Phenyl-citraconsre 285.  
 — -crotonsre 183, 274.  
 — -cumazonsäure 573.  
 — -cyanamid 72, 74, 75.  
 — -cyanat 75.  
 — -cyan-brenztrauben-ester 259.  
 — — -methyltriazol 116.  
 — — -tetrazol 116, 513.  
 — -dibromformamid 194.  
 — -dibrompyrazolin 483.  
 — -dihydro-chinazolin 582.  
 — — -indazol 490.  
 — — -resorcylsreester 268.  
 — -dijodidformamid 194.  
 — -dimethyl-phenylhydrazin 107.  
 — — -pyrazol 111, 480.  
 — — -pyrazolon 485.  
 — — -pyrimidin 196, 580.  
 — -disulfid 473.  
 — -dithio-biazolinsulthydrat 511.  
 — — -carbaminsreester 73.  
 — — -kohlensreester 144.  
 — — -urethan 72.  
 — -dithymolmethan 357.  
 Phenylen-acetamidin 496.  
 — -benzamidin 343, 496.  
 — -blau 164, 591.  
 — -braun 102.  
 — -diacrylsäure 283.  
 — -diamine 51, 80, 81, 101, 156, 161, 183, 205.  
 — -diazosulfid 145, 511.  
 — -diessigsäure 232, 239, 389.  
 — -diphenylketon 347.  
 — -dipropionsäure 239.  
 — -essigglycollactonsre 260.  
 — -formamidin 496.  
 — -harnstoff 498.  
 — -naphtylen 414.  
 — -phenylguanidin 498.  
 — -propionessigsre 410.  
 — -sulfoharnstoff 498.  
 Phenylessigcarbonsäure 238.



- Phenyl-essigsäure 15, 173, 181, 186, 189, 384.  
 — -fett-säuren 185.  
 — — -säurenitrile 193.  
 — -fluoren 414.  
 — -formiat 134.  
 — -formylessigester 252.  
 — -furazan 508.  
 — -glutaconsäure 286.  
 — -glycerin-äther 133.  
 — — -carbonsäure 389.  
 — — -säure 187, 250.  
 — -glycidsäure 173, 251.  
 — -glycin 69.  
 — -glycocolle 69, 462, 471.  
 — -glycol 241, 252, 388.  
 — — -säure 187, 245.  
 — -glyoxal 178, 179, 243, 245, 379.  
 — -glyoxalidin 195, 494.  
 — -glyoxalin 493.  
 — -glyoxalphenylhydrazon 244.  
 — -glyoxalsäure 179.  
 — -glyoxim 244.  
 — — -diacetat 508.  
 — -glyoxyl-carbonsäure 388.  
 — — dicarbonsäure 389.  
 — — -säure 178, 187, 252.  
 — -guanazol 115, 508.  
 — -guanidin 73.  
 — -harnstoff 71.  
 — -hexahydrobenzoesäure 336.  
 — -hydantoïn 71.  
 — -hydraerylsäure 247, 249.  
 — -hydrazido-benzylmalonsäureester 284.  
 — — -buttersäure 113.  
 — — -chinolin 540.  
 — — -essigsäure 113, 504.  
 — -hydrazin 95, 96, 102, 103, 105, 106, 154.  
 — — -abkömmlinge 111, 114, 115.  
 — — -methylen-carbonsäure 253.  
 — — -rhodanat 114.  
 — — -sulfinsäure 111.  
 — — -sulfosäure 88, 105, 111, 125.
- Phenyl-hydrazon-acetyl-glyoxylsäure 109.  
 — — -brenztraubensäure 108, 109, 463.  
 — — -glyoxylsäure 113.  
 — -hydrazoniumverbindungen 106.  
 — -hydrazonmesoxal-ester 108, 109, 117.  
 — -hydrindon 368, 384.  
 — -hydroxyl-amin 49, 50, 54, 97, 142, 175.  
 — — -harnstoff 71.  
 — — -nitrosamin 54.  
 — — -thioharnstoff 74.  
 — -hydrozimmtsäure 375, 384.  
 — -imidazolon 243.  
 — -imido-benzophenon 342.  
 — — -buttersäureester 70.  
 — — -carbonylchlorid 69, 75.  
 — — -cumazon 573.  
 — — -cumothiazon 575.  
 — — -formylchlorid 67, 69.  
 — — -kohlenstoffphenyl-ester 135.  
 — — -oxalsäure 76.  
 — — -thiobiazolin 74, 511.  
 — — -thiocarbonsäure 72.  
 — -indazol 171, 489.  
 — -indol 243, 464.  
 — -indoxazen 342, 343, 491.  
 — -isobenzaldoxim 175.  
 — -isobernsteinsäure 257.  
 — -isochinolin 548.  
 — -isocrotonsäure 38, 250, 274.  
 — -isocyanat 71, 74, 91, 93, 103.  
 — -isohexahydrobenzoesäure 336.  
 — -isophthalsäure 336.  
 — -isopropyläthylenglycol 242.  
 — -isopropylamin 169.  
 — -isoxazol 244.  
 — -isoxazolon 256.  
 — — -imid 256.
- Phenyl-itaconsäure 285.  
 — -itamalsäure 258.  
 — -jodacetylen 263.  
 — -jodidchlorid 44.  
 — -jodmilchsäure 251.  
 — -ketodihydro-chinazolin 582.  
 — — -triazin 113, 596.  
 — -ketoxybuttersäure 257.  
 — -ketotetrahydro-chinazolin 583.  
 — — -oxazol 499.  
 — — -pyrimidin 580.  
 — -kohlenstoffsäure 135.  
 — -lävulinsäure 257.  
 — -lutidoncarbonsäure 70, 530.  
 — -maleinsäure 285.  
 — -malonsäure 187, 257.  
 — -mercaptan 144.  
 — -mesaconsäure 285.  
 — -metallverbindungen 119.  
 — -methacrylsäure 274.  
 — -methan 15.  
 — -methyl-acetylen 263.  
 — — -alkohol 15.  
 — — -amin 57.  
 — — -bernsteinsäure 258.  
 — — -carbinol 166, 167, 177.  
 — — -chinazolin 343, 581.  
 — — -chinolin 539.  
 — — -furfuran 245, 445.  
 — — -glycol 242.  
 — — -hydrazin 107, 486.  
 — — -keton 178.  
 — — -methoxypyrazol 481.  
 — — -nitramin 85.  
 — — -nitrosamin 87.  
 — — -oxybiazolon 510.  
 — — -oxypyridazon 482, 577.  
 — — -pyrazol 110, 113, 479, 480, 481.  
 — — — -carbonsäure 482, 577.  
 — — -pyrazolidon 113, 487.  
 — — -pyrazolon 485.  
 — — -pyridazinon 114, 577.

Phenyl-methyl-pyridazon 577.  
 — — -pyridin 525.  
 — — -pyrrol 245, 456.  
 — — -sulfhydatoïn 73.  
 — — -thiophen 245.  
 — — -triazol 507.  
 — — -triazolon 114, 507.  
 — -milchsäure 173, 178, 187, 247.  
 — -naphtaline 242, 260, 391.  
 — -naphtochinon 391.  
 — -naphtoësäure 405.  
 — -naphtoxänthen 407.  
 — -naphtyl-amin 393.  
 — — -carbazol 474.  
 — — -sulfid 400.  
 — -nitroäthylen 262.  
 — -nitromethan 168.  
 — -nitropropylen 262.  
 — -nitrosamin 83, 84.  
 — -nitrosohydrazin 117.  
 — -opiazon 231.  
 — -oxalessigester 255, 259.  
 — -oxaminsäurediphenylamidin 76.  
 — -oxanthranol 421.  
 — -oxazolin 195, 498.  
 — -oxy-benzoësäure 336.  
 — — -bernsteinsre 258.  
 — — -bittersäure 250.  
 — — crotonsrenitril 283.  
 — — -hydrindon 384.  
 — — -indol 466.  
 — — -propionsäure 247.  
 — — -tetrazol 513.  
 — — -thiophen 256.  
 — — -valeriansäure 250.  
 — -paraconsre 250, 258.  
 — -pentoxazolin 195, 573.  
 — -penthiazolin 195, 575.  
 — -phenacylessigsre 377.  
 — -phenstilbazoniumhydroxyd 586.  
 — -phosphat 473.  
 — -phosphin 118.  
 — -phosphoniumjodid 118.  
 — -phosporigsredichlorid 134.

Phenyl-phosphorsäurechlorid 134.  
 — -phosphorsäuretetra-chlorid 134.  
 — -phosphorverbdgn 118.  
 — -phtalid 345.  
 — -phtalimidin 228.  
 — -piperidin 525.  
 — -piperinsäure 379.  
 — -propioisre 263, 280.  
 — -propionsäure 15, 187, 255.  
 — — -benzylester 183.  
 — -propylaldehyd 173.  
 — -propylalkohol 167.  
 — -propylamin 169.  
 — -propylen 168.  
 — — - $\eta$ -thioharnstoff 502.  
 — -pyrazol 479, 480.  
 — — -carbonsäuren 482.  
 — -pyrazolidin 487.  
 — -pyrazolidon 113, 116, 487.  
 — — -carbonsäure 116.  
 — -pyrazolin 483, 485.  
 — -pyrazolon 255, 280, 485, 486.  
 — -pyridazinon 577.  
 — -pyridin 525.  
 — — -dicarbonsre 524, 546.  
 — -pyridylketon 528.  
 — -pyrrodiazoldicarbon-säure 505.  
 — -pyrrol 455, 456.  
 — -salicylsäure 216, 336, 415.  
 — -schwefelsre 127, 134.  
 — -selenhydrat 146.  
 — -semicarbazid 114, 507.  
 — -senföl 68, 72, 73, 74, 75, 103, 192, 195, 503.  
 — — -essigsäure 74.  
 — -serin 251.  
 — -silicate 134.  
 — -silicinmchlorid 119.  
 — -sulf-aminsäure 66.  
 — — -hydantoïn 73.  
 — -sulfid 145, 473.  
 — -sulfo-carbazinsäure 111, 510.

Phenyl-sulfo-carbizin 114, 145, 594.  
 — — -harnstoff 72, 75.  
 — -sulfon-essigsäure 126.  
 — — -propionsäure 126.  
 — — -säure 134.  
 — -sulfosemicarbazid 114.  
 — -sulfurethan 72, 75.  
 — -tetrahydro-chinazolin 582.  
 — — -ketotriazin 596.  
 — — -pyrimidin 195, 196, 580.  
 — — -thiochinazolin 117, 583.  
 — -tetrazol 513.  
 — — -mercaptan 513.  
 — -tetrazotsäure 197, 512.  
 — -tetrose 242.  
 — -thiazolin 195, 502.  
 — -thiocarbaminsreester 72, 73.  
 — -thiokohlensäureester 145.  
 — -thiopenta-hydro-diazthin 115, 594.  
 — -thiophen 451.  
 — -thiosemicarbazid 74, 511.  
 — -thiotetrazolin 513.  
 — -thiourethan 503.  
 — -thiuramsulfür 72.  
 — -tolyl 331.  
 — — -carbinol 340.  
 — — -keton 342.  
 — — -phtalid 361.  
 — — -propan 261, 368.  
 — — -propionsäure 368.  
 — -triazol 112, 507.  
 — -triazolon 507.  
 — -trijodäthylen 262.  
 — -methyl-ammoniumjodid 57.  
 — — -hydrazin 107.  
 — — -oxybittersre 252.  
 — -uracil 256.  
 — -urazol 114, 508.  
 — -urethane 70, 192.  
 — -valerolactoncarbon-säure 258.  
 — -vinyl-äthyläther 266.  
 — — -amin 262.



- Phenyl-xylyl-propan 368.  
 — — -propionsre 368.  
 — -zimmtsre 194, 375.  
 Phloretin 153, 219, 428.  
 — -säure 218, 428.  
 Phloridzin 219.  
 Phloroglucin 29, 123, 149,  
 153, 224, 293, 428, 429.  
 — -carbonsäure 224.  
 — -tricarbonsäureester  
 27, 153, 240, 303.  
 — -trioxim 154.  
 Phloroglucit 153, 292.  
 Phloron 157.  
 Phloxine 365.  
 Phönicinschwefelsre 472.  
 Phosgen 64, 71.  
 Phosphanilin 118.  
 Phosphazobenzol-anilid  
 66.  
 — -chlorid 66.  
 Phosphenylchlorid 118.  
 Phosphenylige Säure 118.  
 Phosphenyl-oxyd 118.  
 — -oxychlorid 118.  
 — -säure 118.  
 — -sulfochlorid 118.  
 — -tetrachlorid 118.  
 Phosphin 553.  
 Phosphinobenzol 118.  
 Phosphorverbdgn, arom.  
 118.  
 Photographie 151, 223.  
 Photosantonsäure 430.  
 Phtalaldehyd 227, 233.  
 — -säure 230, 233, 345,  
 375.  
 Phtal-aminsäure 234.  
 — -anil 234, 346.  
 — -azin 226, 227, 578.  
 — -azon 230, 578.  
 — -chlorid 234.  
 Phtaleine 129, 208, 234,  
 361, 362.  
 Phtalgrün 361.  
 Phtalid 227, 238, 360, 460.  
 — -anil 228.  
 — -carbonsäure 259.  
 — -chlorid 228.  
 Phtalideine 420.  
 Phtalidessigsre 259, 283.  
 Phtalidine 362, 420, 460.  
 Phtalidpropionsre 260.  
 Phtalimid 64, 203, 228,  
 230, 234, 460.  
 — -essigsäure 286.  
 Phtalimidin 235.  
 Phtalin 360, 362.  
 — -säure 233.  
 Phtalophenon 234, 347,  
 360.  
 Phtalsäure 19, 31, 129,  
 181, 184, 232, 233.  
 — -anhydrid 148, 234,  
 417, 460.  
 — -chlorid 417.  
 — -imide, alkylirte 548.  
 — -superoxyd 234.  
 Phtalyl-alkohol 226, 234.  
 — -cyanessigester 286.  
 — -diessigsäure 260.  
 — -dimalonsäure 260.  
 Phtalylentetrachlorid  
 234.  
 Phtalylessigsre 185, 234,  
 286.  
 Phtalyl-hydrazin 579.  
 — -hydroxamsäure 235.  
 — -malonsäureester 286.  
 — -phenylhydrazin 235,  
 579.  
 Piaselenole 82, 511.  
 Piazhiole 82, 511.  
 Piazine 583.  
 Picen 413.  
 — -fluoren 413, 414.  
 — -keton 413, 415.  
 — -säure 405, 413.  
 Picolin 524, 525, 556.  
 — -milchsäure 531.  
 — -säure 529, 556, 561.  
 Picolyl-alkin 528.  
 — -methylalkin 528.  
 Picylenmethan 414.  
 Pikamar 153.  
 Pikramid 79.  
 Pikraminsäure 142.  
 Pikrinsäure 28, 51, 128,  
 138, 142.  
 Pikro-cyaminsre 138.  
 — -erythrin 222.  
 — -toxin 430.  
 — — -säure 430.  
 Pikrylchlorid 52, 128, 138.  
 Pilocarpin 557.  
*Pilocarpus pennatifolius* 557.  
 Pimarsäure 330.  
 Pimelin-keton 293.  
 — -säure 11, 30, 216, 298.  
 Pimentöl 264.  
*Pimpinella anisum* 264.  
 Pinakonbildung 172, in-  
 tramolekulare 4.  
 Pinen 319.  
 — -glycol 322.  
 Pinit 292.  
 Pinol 322.  
 Pinonsäure 311.  
*Pinus lambertina* 292.  
*Pinus maritima* 330.  
 Pinyllamin 323.  
 Pipecoline 533.  
 Piperazine 584.  
*Piperarten* 265, 267, 555.  
 Piperhydronsäure 279.  
 Piperideine 531.  
 Piperidin 520, 531, 555,  
 556.  
 — -carbonsäure 533.  
 — -säure 532.  
 — -sulfosrn 532.  
 Piperidylurethan 533.  
 Piperin 281, 555.  
 — -säure 222, 281, 555.  
 Piperonal 209, 211, 212,  
 281.  
 — -acetalamin 571.  
 Piperonoylcarbonsre 254.  
 Piperonyl-acrolein 267,  
 281.  
 — -acrylsäure 279.  
 — -alkohol 209.  
 Piperonylen-aceton 268.  
 — -brenztraubensre 284.  
 — -malonsre 281, 285.  
 Piperonylsäure 221.  
 Piperylen 532.  
 Pipitzahöinsre 161.  
*Pisum sativum* 557.  
 Pittakall 359.  
 Plugge'sche Reaction  
 129.  
 Poleiöl 317.  
*Pomaceen* 427.  
 Populin 427.



- Populus tremula* 427.  
 Polymerisation 433, aromatische 26.  
 Poly-salicylid 216, 217.  
 — -thymochinon 158.  
 Prehnitol 40.  
 Prehnitsäure 240.  
 Prehnitylsre 186.  
 Primulin 503.  
 Proin 184.  
 Propenyl-anisol 264.  
 — -brenzcatechin 265.  
 — -trimethoxybenzol 265.  
 — -veratrol 265.  
 Propiolsäure 25, 239.  
 Propionyl-acetophenon 245.  
 — -benzol 179.  
 Propiophenon 179.  
 Propyl-acetanilid 68.  
 — -benzoësre 186, 268.  
 — -benzol 39.  
 Propylen 132.  
 — -*p*-harnstoff 498.  
 Propylidenphenylhydrazon 463.  
 Propyl-isopropylbenzol 41.  
 — -phenol 132.  
 — -piperidin 533, 555.  
 — -pyridin 525, 556.  
 — -pyrogalloldimethyläther 153.  
 — -tetraoxybenzol 154.  
 Protocatechu-aldehyd 211, 212.  
 — -säure 27, 147, 211, 220, 224, 226, 278, 424, 425.  
 Protocotoin 213, 345.  
 Pseudo-azimide 394, 505.  
 — -carbostyryl 541.  
 — -conhydrin 528, 557.  
 — -cumenol 131.  
 — -cumenylglycol 226.  
 — -cumidin 61, 157.  
 — -cumochinon 158.  
 — -cumol 33, 39, 40.  
 — — -hydrochinoncarbonsäure 222.  
 — — -sulfosäure 122.  
 — -cumyl-glyoxylsre 254
- Pseudo-diphenylthiohydantoin 73, 74.  
 — -indoxyl 466.  
 — -ionon 307.  
 — -isatoxim 466, 468.  
 — -leukanilin 349.  
 — -lutidostyryl 527.  
 — — -carbonsäure 530.  
 — -nitrosoanthron 420.  
 — -opiansäure 231.  
 — -phenanthrolin 547.  
 — -phenylthiohydantoin 73.  
 — -phtalimidin 228.  
 — -purpurin 426.  
 — -thiobiazolon 511.  
*Pterocarpus erinaceus* 225.  
 Ptyalin 427.  
*Ptychotis ajowan* 40, 132.  
 Pulegon 317.  
 — -amin 315.  
 Pulvinsäure 379.  
 Purpur, französ. 150.  
 Purpurin 233, 425.  
 — -amid 425.  
 — -carbonsäure 426.  
 Purpuroxanthin 424.  
 Pyrazin 521, 583.  
 — -carbonsäuren 584.  
 Pyrazol 99, 110, 477.  
 — -blau 485.  
 — -carbonsrn 481, 482.  
 Pyrazolidin 477, 486.  
 — -carbonsäuren 487.  
 Pyrazolidone 477, 478, 487.  
 Pyrazolin 477, 482.  
 — -carbonsäuren 5, 483.  
 — -reaktion 479.  
 Pyrazol-ketone 481.  
 Pyrazolon 477, 484.  
 — -carbonsäuren 486.  
 Pyrazolonopyrazolon 486.  
 Pyren 31, 416.  
 — -säure 406, 416.  
 Pyridazin 577.  
 — -carbonsrn 577.  
 Pyridazinone 577.  
 Pyridin 32, 91, 455, 500, 524, 527. Constitution 518.  
 — -betain 443, 523.  
 — -brompropionsre 558.  
 — -carbonsrn 523, 529, 537.  
 — -milchsäure 531, 558.  
 — -sulfosäuren 526.  
 — -synthesen 521.  
 — -tartronsäure 558.  
 Pyridone 514, 526.  
 Pyridyl-acrylsäure 528.  
 — -aethylalkin 528.  
 — -aethylketon 528.  
 — -methylpyrrol 558.  
 — -pyrrol 455, 559.  
 — -tetrahydromethylpyrrol 558.  
 Pyrimidine 579.  
 Pyro-cinchonsre 529.  
 — -coll 458.  
 — -condensationen 26, 33.  
 — -gallol 152.  
 — — -carbonsre 152, 224.  
 — — -phtalein 365.  
 — -gallussre 152, 359.  
 — -glutaminsre 454.  
 — -koman 515.  
 — -komensäure 515.  
 — -mekazonsäure 528.  
 — -mekonsäure 515.  
 — -mellithsäure 240.  
 Pyron 514, 515.  
 — -carbonsäuren 515.  
 Pyronin 517.  
 Pyronon 514.  
 Pyrotritorsäure 448.  
 Pyrro-diazole 504, 505, 506.  
 Pyrrol 99, 131, 454, 522.  
 — -azoverbdgn 457.  
 — -carbonsrn 455, 458.  
 Pyrrolendiphtalid 458.  
 Pyrrolglyoxylsre 457.  
 Pyrrolidin 458.  
 Pyrrolidon 459.  
 Pyrrolin 458.  
 Pyrrolroth 454.  
 Pyrro-monazole 477, 492.  
 — -triazole 512, 513.  
 Pyrrolylpyrrol 457.  
 Pyrrylmethylketon 457.

## Q.

Quecksilber-diphenyl 118, 120.  
 — -phenyl-bromid 120.  
 — — -chlorid 120.  
 — — -jodid 120.  
 — — -oxydhydrat 120.  
 Quebrachit 292.  
*Quebrachorinde* 292.  
 Quercetin 153, 429, 516.  
 Quercit 155, 226, 292.  
 Quercitrin 429.  
 Quercitron 429.  
*Quercus infectoria* 224.  
*Quercus tinctoria* 429.

## R.

Resacetophenon 213.  
 Resaurin 359.  
 Resazurin 149, 574  
*Reseda luteola* 221.  
 Resocyanin 279.  
 Resorcendialdehyd 227.  
 Resorcin 9, 80, 121, 123, 136, 146, 148, 153, 221, 574.  
 Resorcin-benzein 358.  
 — -carbonsäure 221.  
 — -phtalein 363.  
 Resorcyl-aldehyd 212.  
 — -säure 221.  
 Resorutin 149, 574.  
 Reten 412.  
 Reten-chinon 412, 416.  
 — -diphensäure 412.  
 — -dodekahydrir 412.  
 — -fluoren 414.  
 — -fluorenalkohol 415.  
 — -glycolsäure 412.  
 — -keton 415.  
*Rhabarberwurzel* 425.  
 Rhamnose 108, 429, 447.  
 Rhamnoside 429.  
*Rhamnus frangula* 429.  
 Rheinsäure 425.  
*Rheumarten* 425.  
 Rhodamine 142, 365.  
 Rhodan-ammonium 83.  
 — -phenyl 75.  
 Rhodizonsäure 159, 160, 294.

*Rhusarten* 224, 516.  
 Ring-alkohole, hydroarom. 291.  
 — -amine 292.  
 — -bildung, Methoden d. bei Cycloparaffinen 4.  
 Benzol- 24; Naphtalin 386.  
 — -hexen 289.  
 — -ketone, hydroarom. 293.  
 — -olefine 1.  
 Ringspaltungen, Benzol- 27, Naphtalin- 388.  
 Ringsysteme, heterocyclische 434.  
*Roccella* 149, 150, 222.  
 Roccellin 396.  
 Römisch-Kümmelöl 174.  
 Rohanthracen 473.  
 Rosamine 358.  
 Rosanilin 51, 65, 339, 344, 352, 553.  
 Rosanilinsulfosäure 354.  
 Rose bengale 365.  
 Ros-hydrazin 356.  
 — -indon 591.  
 — -induline 591.  
 Rosmarinöl 313, 321.  
 Rosolsäure 358, 359.  
*Roskastanie* 516.  
 Rubazonsäure 485.  
 Rubbadin 134.  
 Rubeanwasserstoff 116, 494.  
 Ruberythrinsre 423, 428.  
*Rubia tinctorum* 423, 428.  
 Rufigallussre 423, 425.  
 Rufopin 231, 425.  
 Rufol 420.

## S.

*Sabadillsamen* 221, 568.  
 Saccharin 121, 208.  
 Sächsischblaufärberei 472.  
 Säure-amide, arom. 178.  
 — -anilide 58.  
 — -fuchsin 354.  
 — -gelb 101, 124.  
 — -grün 351.

*Safflorblätter* 421.  
 Safranine 82, 164, 591.  
 Safraninone 593.  
 Safranole 593.  
 Safransurrogat 139.  
 Safrol 221, 223, 242, 265.  
 Safrosin 364.  
 Salbeiöl 313, 317.  
 Salicin 426.  
 Salicyl-aldehyd 209, 210, 215.  
 — -aldehydglucose 427.  
 — -aldoxim 210.  
 — -amin 209.  
 Salicylid 217.  
 Salicylid-Chloroform 217.  
 Salicylmilchsäure 248.  
 — -nitril 491.  
 Salicylphosphorigsäure-chlorid 217.  
 Salicylsäure 16, 28, 30, 135, 210, 215, 516, 567.  
 Salicylsre-amid 209, 217.  
 — -chlorid 216.  
 — -nitril 217.  
 — -phenylester 216.  
 Saligenin 209, 210, 215.  
 Saligeninglucose 426.  
 Salipyrin 486.  
 Saliretin 209, 427.  
*Salix helix* 426.  
 Salol 216.  
 Salpetersäure, Reaktion: auf 65.  
 Sandmeyer'sche Reaktion 90.  
 Santonin 397, 430.  
 Santoninsre 430.  
 Santonsäure 430.  
 Sapogenin 428.  
*Saponaria officinalis* 428.  
 Saponin 428.  
*Sassafras officinalis* 265.  
*Satureja hortensis* 132.  
 Schäffer'sche Sre 399.  
 Schellack 330.  
*Schierling* 279.  
 Schiff'sche Basen 535.  
 Schizomyceten 248.  
 Schleimsäure 447.



- Schöllkraut* 515.  
 Schöllkopfsche Säure 399.  
 Schwefel, Sechswerthigkeit des 126.  
 Schwefelwasserstoff, Regenz auf 81.  
 Schweröl 32.  
 Scopolamin 560.  
*Scorzonera hispanica* 427.  
*Seidelbast* 279.  
 Selen-azol 503.  
 Seleno-phen 453.  
 — -phtalid 228.  
 Selenoxen 453.  
 Sellerieöl 308.  
 Semidin-Umlagerung 81, 103, 333.  
 Senföl 83.  
 Senfölessigsäure 502.  
*Sennesblätter* 425.  
 Shikimol 265.  
*Shikimino Ki* 265.  
 Shikimisäure 298.  
 Siambenzoë 185.  
 Siegellack 330.  
 Silberformanilid 67.  
 Silicium-phenyltriaethyl 119.  
 — -tetraphenyl 119.  
 Silico-benzoësäure 119.  
 — -tetraphenylamid 66.  
 Sinalbin 219.  
 Sinapanpropionsäure 575.  
*Siphonia elastica* 330.  
 Skatol 464.  
 Skatol-carbonsäure 465.  
 — -essigsäure 465.  
 Skraup'sche Chinolinsynthese 424, 535.  
 Sobrerol 322.  
 Sobreron 322.  
 Solanumbasen 559.  
 Solidgrün 351.  
*Sophora tomentosa* 558.  
 Sophorin 558.  
 Sozjodol 144.  
 Spannungstheorie von Baeyer 3.  
 Spartein 559.
- Spartium Scoparium* 559.  
 Spicköl 321.  
*Spiraea ulmaria* 210, 215.  
 Spiritusblau 356.  
 Spirolyge Säure 210.  
*Stechapfel* 559.  
*Steinklee* 276, 277.  
 Steinkohlentheer 131.  
 Stickstoff-benzoyl 189, 192.  
 — -wasserstoffsäure 96, 192.  
 — -wasserstoffsäurephenylester 96.  
 Stilbazol 525.  
 Stilben 11, 168, 174, 247, 366, 368, 377.  
 Stilben-carbonsäure 375.  
 — -diamin 371.  
 — -dibromid 370.  
 — -dichlorid 371.  
 — -glycoldibenzoat 374.  
 — -hydrat 370.  
 — -sulfid 168.  
 Storax 166, 167, 261, 266, 270.  
 Strychnin 568.  
 Stubb fett 416, 473.  
 Stycerin 242.  
 Stycerinsäure 250.  
 Styphninsäure 149.  
 Styracin 270.  
*Styrax benzoin* 183.  
 Styrol 38, 250, 261, 366, 368.  
 Styroldibromid 242.  
 — -dichlorid 242.  
 Styrolenalkohol 241, 388.  
 Styron 260.  
 Styronbromid 242.  
 Styrylamin 266.  
 Styrylpyridin 525.  
 Suberan 10.  
 Suberancarbonsäure 11.  
 Suberensäure 11.  
 Suberon 10.  
 Suberylalkohol 10, 289.  
 Suberylen 10.  
 Suberylglycolsäure 11.  
 Substitutionsregelmäßigkeiten bei der Bil-
- dung der Benzolderivate 53.  
 Succinanil 77.  
 Succinanilsäure 77.  
 Succindialdoxim 453.  
 Succinimid 454, 459.  
 Succinrhodamin 365.  
 Succinylobernsteinsäure 157, 237, 238, 301, 490.  
 Succinylphenylhydrazin 115.  
 Sulfaminbenzoësäure 208.  
 Sulfanilid 66.  
 Sulfanilsäure 123, 124, 125, 156.  
 Sulf-carbanil 75.  
 — -carbanilamid 72.  
 — -carbanilid 72.  
 — -hydrobenzothiazol 141, 145, 503.  
 — -hydryl- $\omega$ -chlorstyrol 461.  
 Sulfimidobenzole 123.  
 Sulfimid 121, 208.  
 Sulfinsäuren 120, 125.  
 Sulfiren 120.  
 Sulfo-benzid 126.  
 — -benzoësäure 121, 129, 208, 215.  
 — -benzol-azophenol 143.  
 — — -disulfid 126.  
 — — -sulfid 126.  
 — -camphersäure 327.  
 — -camphylsäure 327.  
 — -cinchoninsäure 542.  
 — -hydraziesigester 442.  
 — -hydrazinzimmtsäure 273.  
 — -isopropylbernsteinsäure 328.  
 Sulfone 120, 121, 126.  
 Sulfonsäurephenylester 134.  
 Sulfophosphazobenzolchlorid 66.  
 Sulfosäure-amide 121.  
 — -chloride 125.  
 Sulfosäuren 35, 120, 126, 127, substituirte 128.  
 Sulfoterephthalsäure 237.  
 Sulfozimmtsäure 273.  
 Sulfuriren 120.



Sulfurylchlorid 126.	Tetra-brom-anthracen 422.	Tetra-hydro-chinoxalin 587.
Sulfuvinursäure 501.	— — -benzolsulfanilsre- diazid 87.	— — -cymol 311.
Sultame 396.	— — -chinon o-155; p- 158, 159.	— — -dichlortoluol 46.
Sultone 400.	— — -cyclohexandion 294.	— — -dioxyterephthalsre -237, 301.
Sylvan 445.	— — -dichlorfluoresceïn 365.	— — -dipentendibromid 309.
Sylvanessigsäure 448.	— — -phtaleïn 363.	— — -diphenyl 331.
Sylvestren 309.	— — -phtaleïnoxim 263.	— — -diphenylfurfuran 448.
Sylvinsäure 330.	— — -tetrachlorfluores- ceïn 365.	— — -fenchon 321, 329.
Synthesen, Aluminium- chlorid- 39, pyrogene 33.	— — -thiophen 451.	— — -furfuran 448.
<i>Syringa vulgaris</i> 427.	— — -xylol 227.	— — -isochinoline 550.
Syringensäure 224.	— chlor-aceton 30, 153.	— — -isophthalsre 236.
Syringin 213, 427.	— — -benzochinon o-155; p- 28, 29, 147, 158, 159, 160.	— — -methylphenylfur- furan 448.
<b>T.</b>	— — -brenzcatechin 167.	— — -naphthalin 408.
<i>Taback</i> 563.	— — -diketo-R-penten 9, 29.	— — -naphthalincarbon- säure 410.
Tanacetone 310, 317.	— — -hydrinden 384.	— — -naphthalinderivate, aliphatisch-cyclische od. alicyclische = ac 7; arom. = ac 408.
Tanacetophoron 9.	— — -hydrochinon 152.	— — -naphtholin 377, 551.
<i>Tanacetum vulgare</i> 317	— — -ketodihydroben- zol 295.	— — -naphtochinolin 546
Tanacetylalkohol 314.	— — -kohlenstoff 214.	— — -naphtochinon 409.
Tannin 152, 223, 224.	— — -methylphtalid 282.	— — -naphtoësre 410.
Tartrazin 125.	— — -phenylpyrrol 456.	— — -naphtol 397, 409.
Taurin 123.	— — -phtalsäure 235.	— — -naphtylamine 239, 409.
Terebinsre 320, 322, 330.	— — -pyridin 526.	— — -naphtylendiamine 409.
Terephthal-aldehyd 227, 359.	— — -pyrrol 456.	— — -naphtylenoxyd 408, 409, 441.
— — -säure 232.	— — -tetraketohexame- thylen 159, 294.	— — -naphtylphenol 409.
— -säure 159, 174, 186, 236, 563.	— — -thiophen 451.	— — -oxyterephthalsäure 301.
Terpadiën 308.	— — -triketopentame- thylen 159.	— — -phenyldimethyl- pyrazol 480.
Terpaugruppe 307	— — -xylylenoxyd 460.	— — -phenol 292.
Terpene 8, 40, 304.	Tetra-hydro-benzoësäure 297.	— — -phtalazin 578.
Terpengruppe, olefini- sche 306.	— — -benzol 2, 290.	— — -phtalsre 299, 300.
Terpen-Nomenclatur 306	— — -benzoltetracar- bonsre 240.	— — -picolin 531.
Terpentin 320.	— — -carbazol 293, 474.	— — -prehnitsre 304.
Terpentinöl 309, 319.	— — -carveol 311.	— — -pyrazol 486.
Terpenylsre 320, 322.	— — -carvon 316.	— — -pyridin 531.
Terpin 310, 312.	— — -carvylamin 315.	— — -pyromellithsre 303.
Terpineole 314.	— — -chinaldin 180, 543.	— — -terephthalsre 303.
Terpinhydrat 307, 312.	— — -chinazoline 582.	— — -thiophendicarbon- säure 452.
Terpinolen 309, 312, 314.	— — -chinolin 432, 543.	
Tertiär-amyl-anilin 62.	— — -chinon 293.	
— — -phenol 132.		
— -butyl-anilin 62.		
— — -phenol 132.		
Tetra-aethylbenzol 41.		
— -amido-anisol 142.		
— — -diphenyl 333.		
— — — -azophenylen 81.		
— -benzylharustoff 169.		

- Tetra-hydro-toluchinolin 543.  
 — — -toluidin 293.  
 — — -toluol 290.  
 — — -toluylsäure 297.  
 — — -xylidin 293.  
 — -imidobenzol 83.  
 — -jodfluoresceïn 364.  
 Tetra-jod-tetrachlorfluoresceïn 365.  
 — — -pyrrol 456.  
 — -ketopiperazine 585.  
 — -methoxy-benzoyliso-chinolin 569.  
 — — -benzylisochinolin 569.  
 — — -diphtalyl 375.  
 — -methyl-apionol 154.  
 — — -benzoësäure 186.  
 — — -benzol 39.  
 — — -chinon 25.  
 — — -diamido-benzophenon 64.  
 — — — -benzhydrol 340.  
 — — — -diphenyl-amin 164.  
 — — — — -methan 339.  
 — — — — -phthalid 361.  
 — — — — -imidobenzophenonchlorhydrat 344.  
 — — — — -phenthiazimiumchlorid 576.  
 — — — — -thiobenzophenon 344.  
 — — — — -triphenyl-carbinol 350.  
 — — — — -methan 348.  
 — — — — -methancarbonsre 360.  
 Tetra-methylen 3.  
 — — -aethylketon 7.  
 — — -carbonsäure 7.  
 — — — -chlorid 179.  
 — — -diaethylglycol 7.  
 — — -dipiperidin 450.  
 — — -imin 458.  
 — — -methyl-amin 7.  
 — — — -carbinol 7.  
 — — — -keton 7.  
 — -methyl-indol 456, 464.  
 — — -paraleukanilin 355.  
 — — -phenol 133.  
 Tetra-methyl-phenylglyoxylsre 254.  
 — — -pyrazin 584.  
 — — -pyrazol 479.  
 — — -violett 355.  
 Tetramine 83.  
 Tetranitro-anthrachinon 429.  
 — — -benzophenon 343.  
 — — -diphenyl-essigsre 367.  
 — — — -methan 339.  
 — — -naphtalin 392.  
 Tetra-oxy-anthrachinon 425.  
 — — -benzaldehyd 213.  
 — — -benzol 154.  
 — — -chinon 159, 160.  
 — — -diphenyl 154.  
 — — -terephthalsre 302.  
 Tetra-phenyl-aethan 376.  
 — — -aethandicarbonsre 376.  
 — — -aethylen 376.  
 — — -aethylenglycol 376.  
 — — -aldin 584.  
 — — -bernsteinsre 376.  
 — — -croto lacton 378.  
 — -phenylen-furfuran 412.  
 — -phenyl-furfuran 378, 445.  
 — — -harnstoff 71.  
 — — -pyridin 525.  
 — — -pyrrol 378.  
 — — -tetrazon 106, 117.  
 — — -thioharnstoff 73.  
 — — -thiophen 168, 369, 451.  
 Tetra-salicylid 217.  
 — -tolyloxamid 76.  
 Tetrazine 597.  
 Tetrazol 512.  
 Tetrazoliumverbdgn 512, 513.  
 Tetrazone 48, 117.  
 Tetrazyl-azoimid 513.  
 — -hydrazin 513.  
 Tetrinsäure 7.  
 Thallin 543.  
 Thebaïn 568, 569.  
 Thee 223.  
 Thiazine 575.  
 Thiazole 67, 73, 243, 434, 500.  
 Thiazol-carbonsrn 501.  
 Thiazoline 502.  
 Thiazolinmercaptan 502.  
 Thiënon 452.  
 Thiënyl-acrylsäure 452.  
 — -diphenylmethan 451.  
 — -glyoxylsäure 452.  
 — -indol 464.  
 — -methylketon 452.  
 — -phenylketon 452.  
 — -sulhydrat 452.  
 Thio-acetanilid 68.  
 — -anilide 68, 75.  
 — -anilin 145, 146.  
 — -anisol 146.  
 — -benz-aldehyd 174, 451.  
 — — -amid 195.  
 — — -anilid 169, 195, 503.  
 — -benzidin 335.  
 — -benzimidazolin 498.  
 — -benzoësäure 189.  
 — — -sulfanhydrid 189.  
 — -benzophenon 342.  
 — -benzoxazol 499.  
 — -biazolin 510.  
 — -carbanilsre 72.  
 — -carbonylthiocarbani lid 443.  
 — -chlorstyrol 263.  
 — -cumarin 277.  
 — -cumazon 170, 573.  
 — -cumothiazon 170, 575.  
 — -cymol 132, 144.  
 — -diazine 594.  
 — -diazol 510, 511.  
 — -diglycolanilsäure 70.  
 — -dinaphtylamin 393, 575.  
 — -diphenylamin 65, 145, 146, 148, 473, 576.  
 — -diphenylimid 146.  
 — -essigester 146.  
 — -flavin 503.  
 — -formanilid 68, 69.  
 — -furfuran 31.  
 — -furfurol 445.  
 — -harnstoffderivate 82.  
 — -monazol 500.  
 — -naphten 461.

- Thionaphtole 400.  
 Thionessal 168, 369, 451.  
 Thionin 164, 576.  
 Thionol 577.  
 Thionyl-aniline 58, 66, 111.  
 — -benzidin 333.  
 — -benzol 126.  
 — -bromanilin 66.  
 — -chloranilin 66.  
 — -chlorid 111.  
 — -nitranilin 66.  
 — -phenylhydrazon 86.  
 — -toluidin 66.  
 Thiooxybiazolin 510.  
 Thiophen 91, 434, 444, 449.  
 — -aldehyd 9, 452.  
 — -alkohol 452.  
 — -carbonsäure 452.  
 Thiophenin 451.  
 Thiophenol 75, 120, 121, 125, 129, 144, 145.  
 — -sulfosäure 90, 124.  
 Thio-phenyl-aceton 144.  
 — — -hydrazon 111.  
 — — -salicylsäure 518.  
 Thiophosgen 72, 75.  
 Thiophthalid 229, 460.  
 Thiophthalsäure 234, 460.  
 Thiophthen 462.  
 Thiosinamin 502.  
 Thio-tetra - hydro - china-  
 zolin 583.  
 — — — -glyoxaline 495.  
 Thiotolen 451.  
 Thiotoluidin 145, 334, 503.  
 Thioxanthen 518.  
 Thioxanthon 518.  
 Thioxene 451.  
 Thuja-ketoncarbonsäure  
 317.  
 — -menthol 312.  
 — -menthon 316.  
 — -oel 317, 329.  
 Thujen 310.  
 Thujon 317.  
 Thujylalkohol 314.  
 Thymen 132.  
 Thymianoel 132.  
 Thymo-chinon 157, 158.  
 Thymoöl 157.  
 Thymol 40, 131, 132, 157.  
 Thymoldialdehyd 127.  
 Thymooxycuminsre 219.  
 Thymotin-aldehyd 211.  
 — -alkohol 209.  
*Thymus vulgaris* 132.  
 Tolallylsulfür 374.  
 Tolan 11, 366, 369.  
 Tolan-dichlorid 374.  
 — -sulfid 374, 441.  
 — -tetrachlorid 373.  
 Tolazon 579.  
 Tolimidazolcarbonsäure  
 497.  
 Tolidine 104, 333, 334.  
 Tolidinsulfosäure 335.  
*Tollkirsche* 559.  
 Tolu-balsam 166, 183, 270.  
 — -benzylamin 169.  
 — -chinaldin 539.  
 — -chinoline 538.  
 — -chinon 157, 158.  
 — -chinoxalin 586.  
 — -hydrochinon 54, 151.  
 Toluidinblau 61.  
 Toluidine 57, 60, 535.  
 Tolunitril 193.  
 Toluol 33, 37, 131, 168, 173, 174.  
 Toluolsulfosrn 122, 123.  
 Tolu-phenazin 588.  
 — -piaselenol 511.  
 — -tolyldihydrotriazin  
 596.  
 Toluyaldehyd 173.  
 — -chlorid 189.  
 Toluylen 368.  
 Toluylen-acetamidin 496.  
 — -blau 164.  
 — -diamine 81, 164.  
 — -glycol 370.  
 — -harnstoff 498.  
 — -hydrat 370.  
 — -roth 81, 164, 589.  
 Toluyal-formaldehyd 244.  
 — -sre 38, 181, 185, 390.  
 — -säureamid 169.  
 — -säureanhydrid 189.  
 Tolyal-acrylsäure 274.  
 — -azimidotoluol 506.  
 — -carbinol 167.  
 — -essigsäure 187.  
 — -glyoxylsäure 254.  
 — -hydrazin 106.  
 Tolyal-hydroxylamin 54, 151.  
 — -isocyanid 69.  
 — -phenylketon 418.  
 — -phthalid 345.  
 Tolypyrin 486.  
*Tonkabohnen* 277.  
 Traubensäure 281, 563.  
 Tri-acetyl-benzol 25, 227.  
 — — -gallussäure 224.  
 — -aethyl-benzol 25, 41.  
 — — -daphnetinsre 224.  
 — — -gallusäthersre 224.  
 — — -oxyhydrochinon-  
 äthersäure 224.  
 — -aldolpararosanilin  
 356.  
 — -amido-azobenzol 81, 102.  
 — — -benzoësäure 205.  
 — — -benzol 83, 101.  
 — — -diphenyl 333.  
 — — -diphenyltolylme-  
 than 349.  
 — — -phenol 142.  
 — — -phloroglucin 154.  
 — — — -tri-phenyl-amin 65.  
 — — — — -carbinol 351.  
 — — — — -essigsäure-  
 nitril 368.  
 — — — — -methan 349.  
 — -amine 83.  
 — -azine 594.  
 — -azol 506, 507.  
 — -azolcarbonsäure 507.  
 — -azon 506, 507.  
 — -benzaldiamin 174.  
 — -benzamid 190.  
 — -benzoyl-hydroxyl-  
 amin 199.  
 — — -methan 377.  
 — -benzyl-amin 168.  
 — — -harnstoff 169.  
 — — -hydroxylamin 170.  
 — -brom-acetylbenzoë-  
 säure 260.  
 — — -anilin 78.  
 — — -anthracen 422.  
 — — -benzoësäure 188.  
 — — -benzol 25, 44.  
 — — -fluoran 360, 363.  
 — — -glyoxalin 494.



Tri-brom-hemimellithol 47.	Tri-chlor-tetraketohexamethylen 159, 294.	Tri-methylen-oxyd 442.
— — -mesitylen 47.	— — -triketopentamethylen 9, 159.	— — -phenyldiamin 480.
— — -phenol 130, 135, 136.	— — -vinylbenzoësre 390.	— — -selenharnstoff 504.
— — -pseudocumol 47.	— -cyanwasserstoff 594.	— — -tolylidiamin 480.
— — -pyrogallol 153.	— -derivate des Benzols 22; benachbarte, vicinale = v; unsymmetrische, asymmetrische = as; symmetrische = s.	— -methyl-gallusäther-säure 224.
— — -resorcin 149.	— -furyldihydroglyoxalin 494.	— — -indol 464.
— — -terpan 309, 315.	<i>Trigonella foenum graecum</i> 557.	— — -isoxazol 490.
— — -thiophen 451.	Trigonellin 529, 557.	— — -methancarbonsre 420.
— -carbazolcarbinol 356.	Tri-jod-phenol 136.	— — -oxy-benzoësre 219.
— -chinoyl 155, 159, 160, 294.	— — -styrol 262.	— — — -tetrahydronaphtylenammoniumhydroxyd 409.
— -chinoyl-benzol 159.	— -keto-hexa-methylen 153.	— — -phenyliumjodid 64.
— — -methan 539.	— — — -hydropyrimidin 580.	— — -pyrazol 479.
— -chlor-acetonitril 595.	— — -hydrinden 384.	— — -pyrazolin 483.
— — -acetyl-acrylsäure 28.	— -keton 227.	— — -pyridin 525.
— — — -benzoësre 260.	— -keto-piperidin 528.	— — -pyridincarbonsrn 530.
— — — -pentachlorbuttersäure 29.	— — -pyrolidin 459.	— — -pyrogallol 159.
— — -aethylen 29, 158.	— — -tetra-hydro-chinolin 541.	— — -salicylaldehyd 211.
— — -aethylidenacetophenon 284.	— — — -glyoxalin 495.	— — -tricarballysre 328.
— — -amidopyridin 526.	— -mellithsäure 239, 330.	— — -triphenylpararosanilin 356.
— — -anilin 78.	— -mesinsre 25, 39, 123, 239.	— -nitraulin 79.
— — -benzolhexachlorid 290.	— -methyl-ammoniumphenol 140.	— -nitro-benzoësre 188, 202.
— — -brenztraubensre 28, 224.	— — -benzoësäure 186.	— — -benzol 50, 51, 138.
— — -chinolin 77, 540.	— — -bernsteinsre 324.	— — -butyltoluol 53.
— — -chinon 158.	— — -chinolin 539.	— — -chlorbenzol 52.
— — -chinonchlorimid 162.	— — -dihydrochinolin 464, 542.	— — -diaethylhydrochinon 152.
— — -diketopentamethylen 9.	— -methylen 6.	— — -diphenyltolylmethan 348.
— — -essigsre 236, 556.	— — -benzamidin 196.	— — -mesitylen 53.
— — -essigsäurebenzylester 418.	— — -benzoylessigsäure 179.	— — -naphtol 398.
— — -hydrochinon 152.	— — -bromid 6, 556.	— — -oxytolnylsre 218.
— — -kyanidin 595.	— — -carbanilid 71.	— — -phenol 51, 138.
— — -methylphenyl-orthophosphorsäurechlorid 216.	— — -carbonsrn 6, 483.	— — -phenyl-acetessigester 256.
— — -orcin 150.	— — -cyanid 550.	— — — -phenylamin 79.
— — -oxymethylcumarilsre 461.	— — -diamine 483, 525.	— — -phloroglucin 154.
— — -pentandioxycarbonsäure 10, 130.	— — -gruppe 6, 7.	— — -pseudocumol 53.
— — -phenol 136.	— — -imid 442.	— — -resorcin 138, 149.
— — -phenomalsre 28.	— — -ketoncarbonsrn 7.	— -nitrosophloroglucin 154.
— — -pyrogallol 153.		— -nitro-tri-methylbenzol 53.
		— — — -phenylcarbinol 350.

Tri-nitro-triphenylmethan 348.

— — -xylol 53.

— -oxy-anthrachinon 425.

— — — -carbonsre 426.

— — -aurin 359.

— — -benzaldehyd 213.

— — -benzoësäure 223.

— — -benzol 153.

— — -benzoldicarbonsre 238, 570.

— — -benzoprotocatechon 345.

— — -chinolin 541.

— — -cumarin 428.

— — -diphenyltolylcarbinol 359.

— — -hexa-hydrocymol 313, 314.

— — — -methylen 153, 292.

— — -methylanthrachinon 425, 429.

— — -methylen 572.

— — -methylisocarbostyryl 559.

— — -naphtalin 400.

— — -phtalsäure 238.

— — -pyridin 528.

— — -tetrahydrobenzoësäure 298.

— — -triphenylmethan 357.

— -phenazinoxazin 593.

— -phendioxazin 575.

— -phenyl-amin 65.

— — -arsin 119.

— — -benzol 178, 338.

— — -benzylglyoxalin 492.

— — -biuret 71.

— — -brom-methan 349.

— — — -pyrazol 480.

— — — -carbinol 349.

— — — -carbinol-amin 350.

— — — -carbonsre 361.

— — — -carbonsrelacton 360.

— — — -chlorid 349.

— — -chlormethan 349.

— — -croto lacton 378.

— — -cyanurat 75.

Tri-phenyl-cyanurtri-  
amid 76.

— — -dihydroglyoxalin 174, 494.

— — -essigsäure 368.

— — -furfuran 445.

— — -glyoxalin 493.

— — -guanidin 72, 74, 76.

— — -harnstoff 71.

— — -isocyanurat 75.

— — -isomelamin 75, 76.

— — -kyanidin 493, 595.

— — -melamin 76.

— — -methan 11, 347, 349.

— — -methan-carbonsre 359.

— — — -chlorid 414.

— — — -kalium 347, 368, 414.

— — -methyl-pyrazolidin 487.

— — — -amin 349.

— -phenylolmethan 357.

— -phenyl-osotriazol 372, 504.

— — -pararosanilin 356.

— — -phosphat 134.

— — -phosphin 119.

— — -phosphit 134.

— — -phosphorbetaïn 443.

— — -pyrazol 480.

— — -rosanilin 65, 356.

— — -stibin 119.

— — -tetrahydroglyoxalin 495.

— — -tetrazoliumhydroxyd 197.

— — -thioharnstoff 73.

— — -tri-brompyrazolin 483.

— — — -cyan 493.

— -propylbenzol 25.

— -pyrrol 454.

— -thio-aldehyde 6.

— — -benzaldehyd 174.

— — -kohlensäureester 475.

— — -methylen 572.

— — -zimmetaldehyd 267.

*Trixis pipitzahuac* 161*Tropaeolin* 125, 143.*Tropaeolum majus* 193*Tropasre* 247, 274, 560.*Tropeïne* 560.*Tropidin* 561.*Tropiliden* 561.*Tropin* 560.

— -carbonsäure 560.

— -säure 561.

*Truxilline* 562.*Truxillsäuren* 272, 562.*Türkischrothfärberei* 424*Tyrosin* 219, 248.

## U.

*Ulex europaeus* 558.*Ulexin* 558.*Umbelliferon* 148, 212, 223, 279.*Umbellsäure* 279.*Unterchlorigsreester* 140.*Uracilderivate* 580.*Uramidobenzoësre* 204.*Urazole* 506, 508.*Ureide der phenylirten Harnstoffe* 71.*Ureïne* 495.*Uvinsäure* 448.*Uvitinsäure* 25, 39, 236.*Uvitoninsäure* 529, 530.

## V.

*Vanilla planifolia* 212.*Vanillin* 147, 209, 211, 212, 221, 267, 278.*Vanillin-oxim* 212.

— -säure 147, 221.

*Vanillylalkohol* 209.*Veratrin* 567.*Veratrol* 149.*Veratroylcarbonsre* 254.*Veratrum sabadilla* 221.*Veratrumsäure* 147, 221, 569.*Veratrylamin* 315.*Vesuvin* 102.*Victoria-blau* 344.

— -orange 139.

*Vinaconsäure* 6.*Vinyl-alkoholbenzoësre* 282.

— -anisol 263.

Vinyl-benzol 261.  
 — -chinolin 538.  
 — -guajacol 264.  
 — -phenol 263.  
 — -phenyllessigsäure 268.  
 — -pyridin 539.  
 Violanilin 352.  
 Vulpinsäure 379.

**W.**

Wachholderbeeröl 319.  
*Waldmeister* 277.  
 Wasserblau 356.  
*Wau* 221.  
 Weinsäure 448, 557.  
 Welter's Bitter 138.  
 Wermuthöl 317.  
*Wiesenheu* 297.  
 Wintergrünöl 215.  
 Wismuthtriphenyl 119.  
 Wollschwarz 396.  
*Wolfsmooose* 379.

**X.**

Xanthen 339, 516.  
 Xanthochelidonsäure 515.

Xanthochinsäure 542.  
 Xanthogenanilid 72.  
 Xanthone 344, 360, 516.  
 Xanthoxalanil 459.  
 Xanthydrol 517.  
 Xenylamin 332.  
 Xylenole 131.  
 Xylidine 61.  
 Xylidinsäure 236, 237.  
 Xylochinon 25, 157, 158.  
 Xylochinondioxim 161.  
 Xylole 33, 38.  
 Xylolsulfosäure 122, 123.  
 Xylorcin 149.  
 Xylamin 169.  
 Xylylen-alkohol 226.  
 — -bromid 387.  
 — -cyanide 239.  
 — -diamine 81, 226.  
 — -dichlordimalonsäure 260.  
 — -dimalonsäure 260.  
 — -imid oder -imin 226, 460.  
 — -sulfid 460.  
 — -tetrabromid 227.

Xylylentetrachlorid 227.  
 Xylyl-glyoxylsäure 254.  
 — -säure 181, 186.  
 — -säurenitril 193.

**Z.**

Zimmt-aldehyd 172, 267, 539.  
 — — -cyanhydrin 283.  
 — -aldoxim 547.  
 — -alkohol 166, 266.  
 — -carbonsäure 283, 388.  
 — -öl 267.  
 — -säure 172, 187, 249, 250, 270, 368.  
 — -säurebenzylester 166.  
 — -säuredibromid 251.  
 — -sredichlorid 251, 271.  
 — -säurephenylester 135, 369.  
 Zinn-diphenylchlorid 119.  
 — -tetraphenyl 119.  
 Zweikernchinone 335, 401.  
 Zwillingskerne 11.













